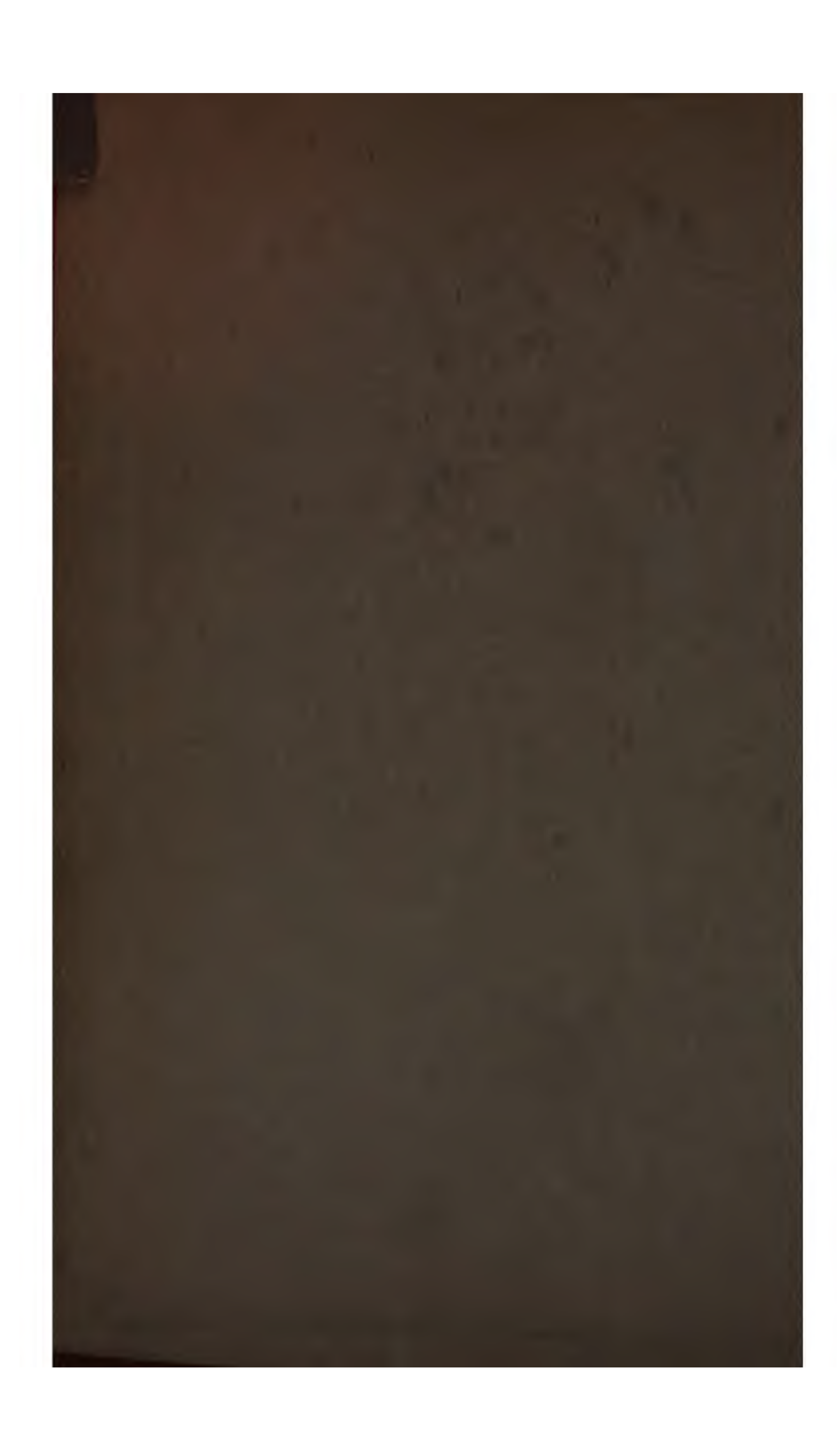
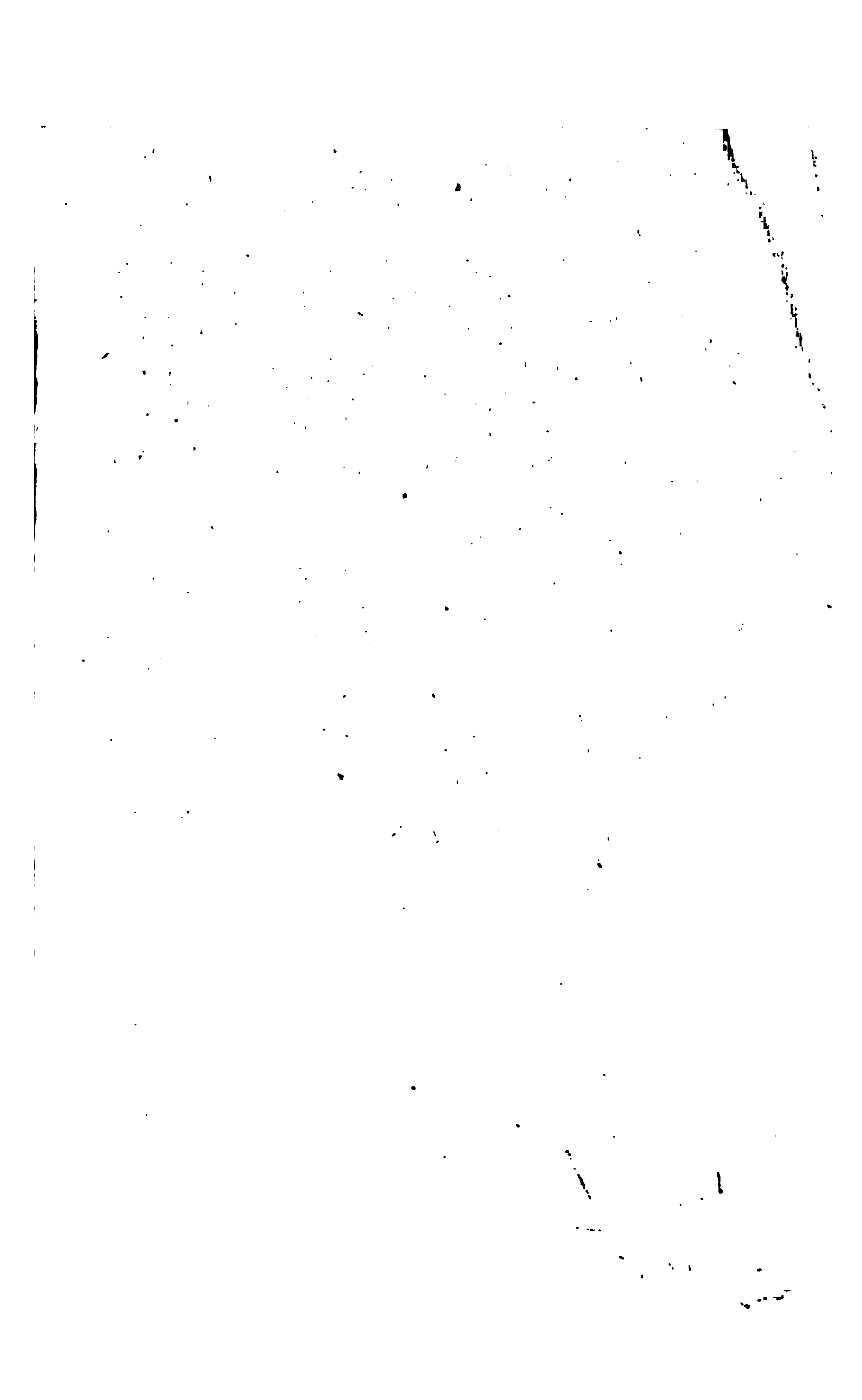
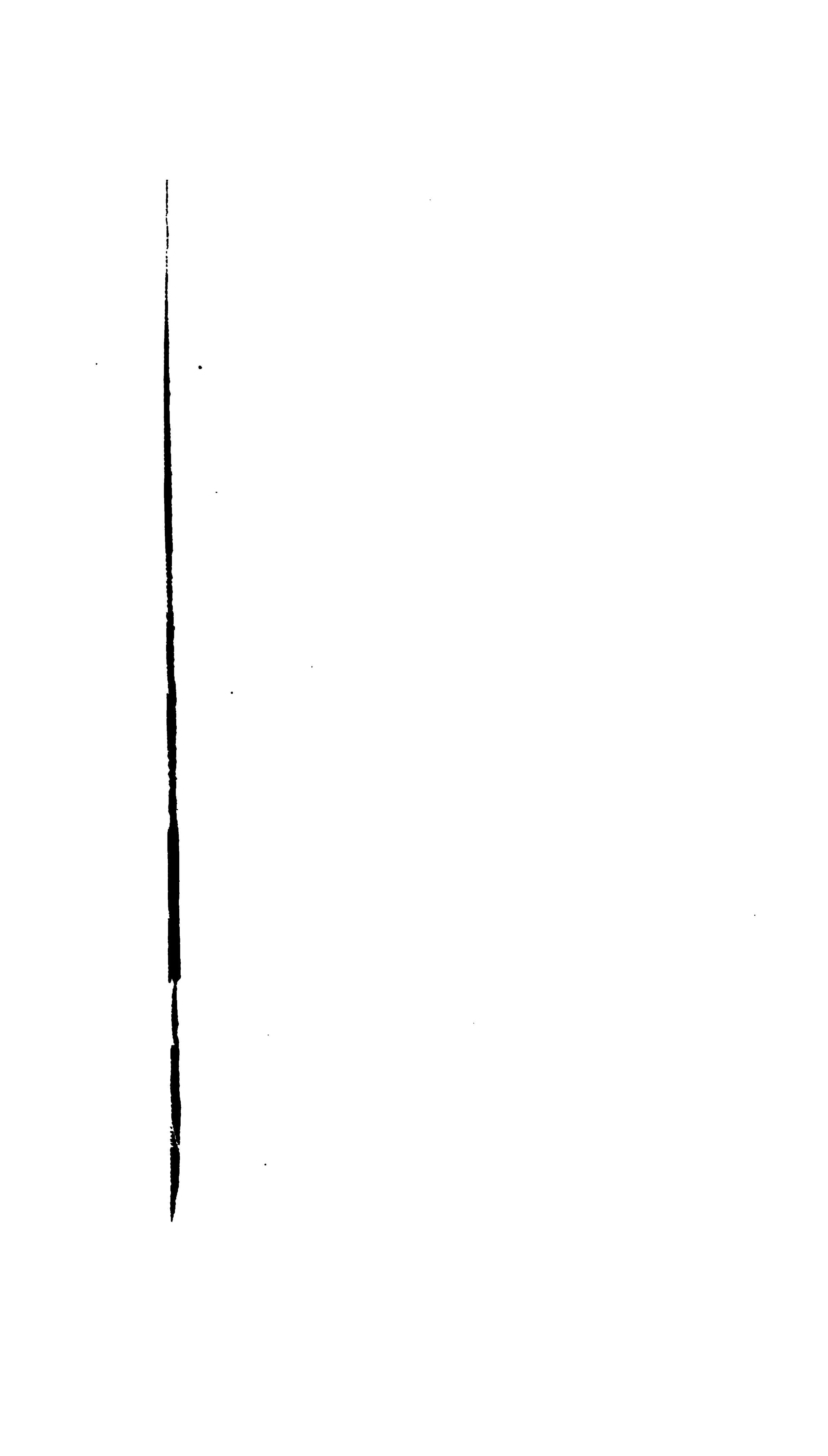


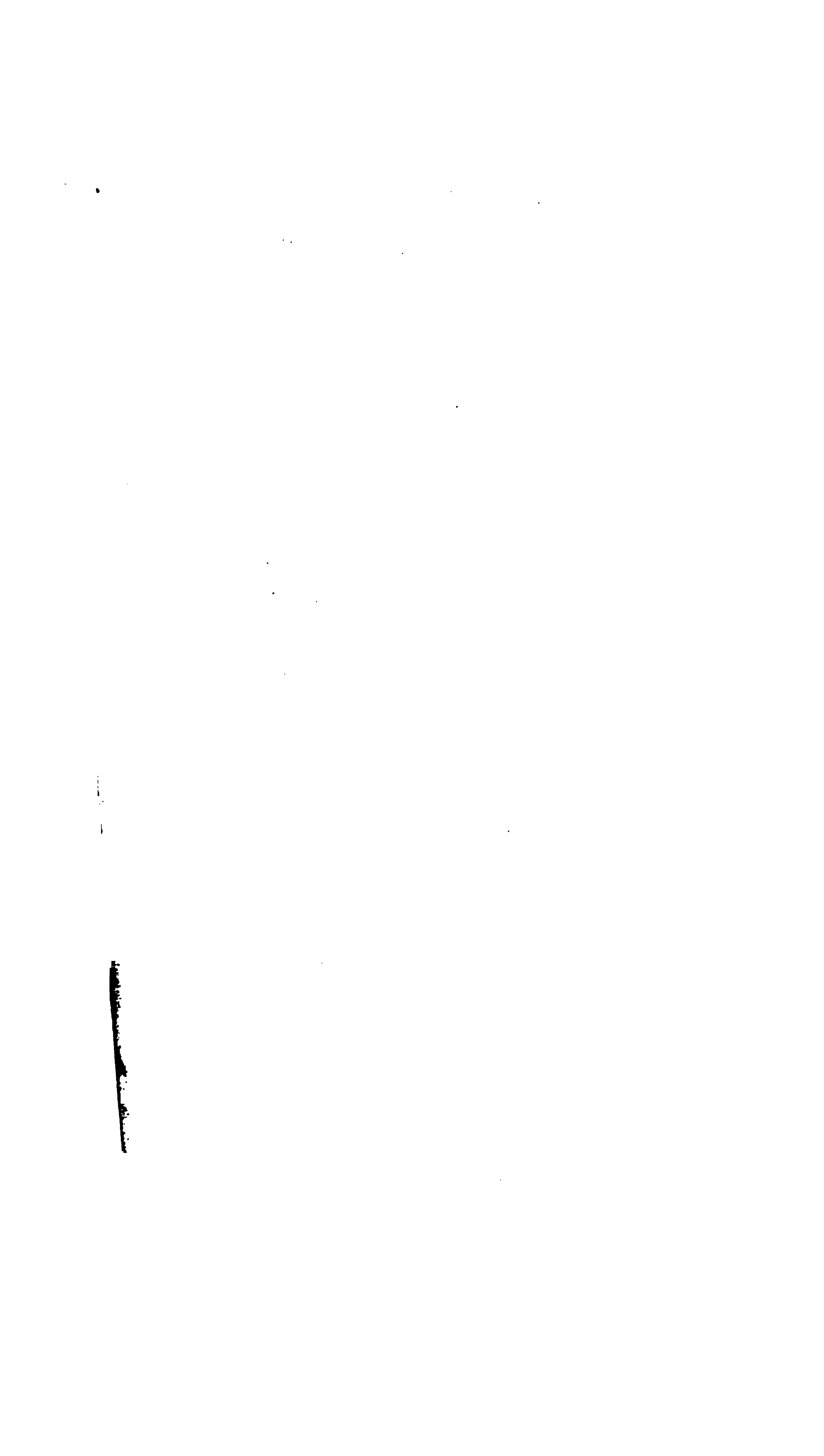



Vogel









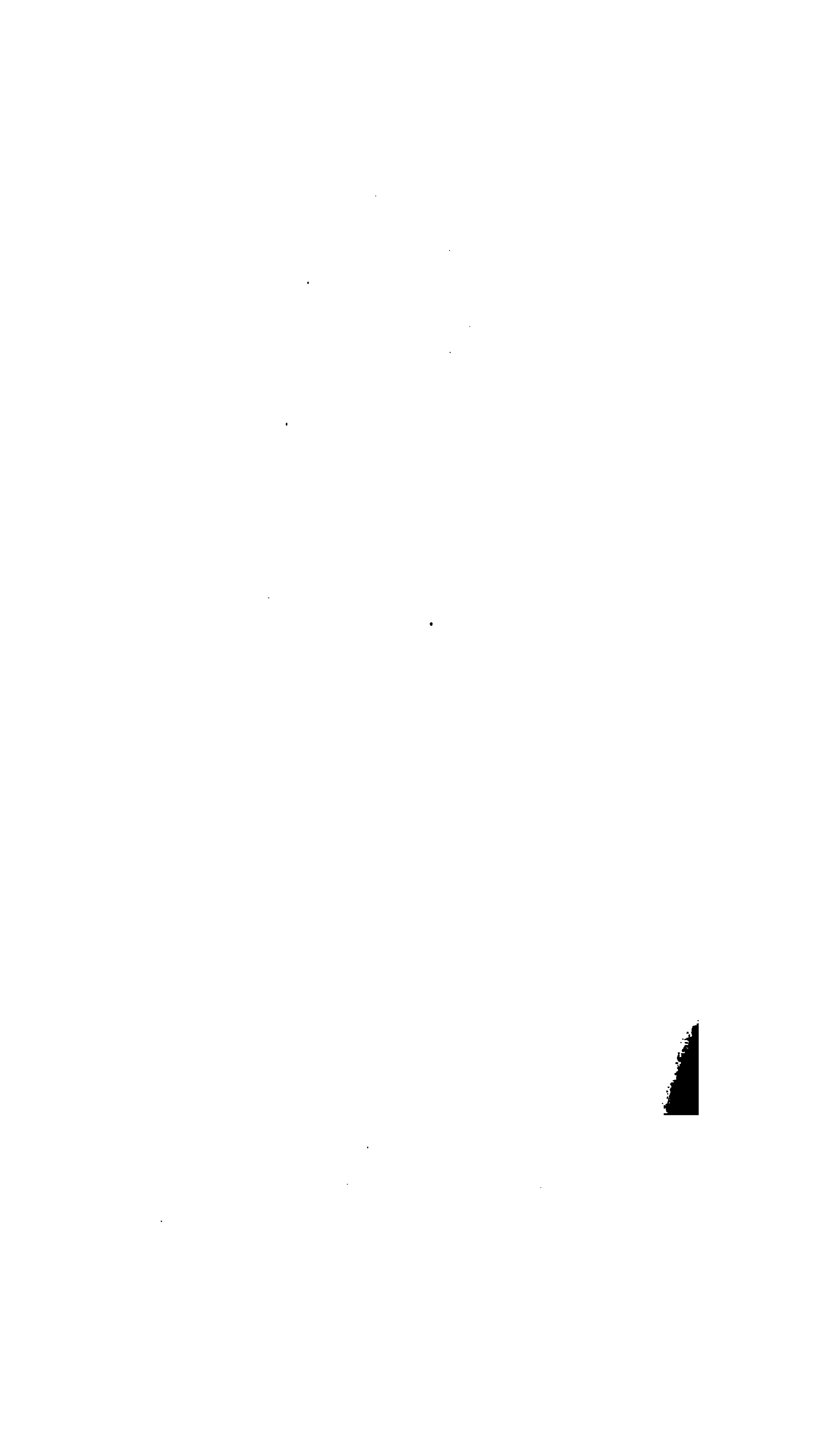
H. W. Vogel

Photochemie

und Beschreibung der photographischen Chemikalien

(Handbuch der Photographie I.)

Fünfte Auflage.



H. W. Vogel

Photochemie

und

Beschreibung der photographischen

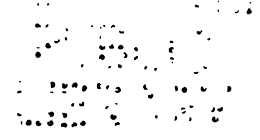
Chemikalien

Fünfte veränderte und vermehrte Auflage

Bearbeitet von

Dr. Ernst König

Mit 17 Figuren im Text und 8 Tafeln

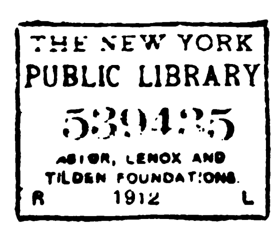


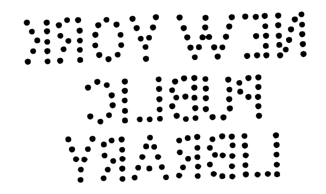
Berlin

Verlag von Gustav Schmidt

(vorm. Robert Oppenheim)

1906





Vorwort.

Bei der Bearbeitung des im Jahre 1890 zum letzten Mal erschienenen Vogelschen Handbuches der Photochemie habe ich versucht, unter möglichster Wahrung des ursprünglichen Charakters des Werkes, alle wichtigeren Ergebnisse der in dem langen Zeitraum von 16 Jahren weit fortgeschrittenen photochemischen Forschung zu berücksichtigen Die neueren Anschauungen machten vielfach eine völlige Umarbeitung ganzer Abschnitte nötig. Da der Herr Verleger den Umfang des Buches nicht erheblich vergrössert wissen wollte, konnte für die Fülle des neuen Materials nur dadurch Platz geschaffen werden, dass manche Kapitel sehr gekürzt oder ganz gestrichen wurden. Gewisse, für die Geschichte der photographischen Wissenschaft wichtige Kapitel, wie namentlich die Entdeckung der optischen Sensibilisierung durch Vogel, wurden natürlich nach Möglichkeit unverändert beibehalten. Besonders schwierig war es, der eigentümlichen Anordnung des Stoffes im alten Werk das neue Material anzupassen; in der Tat konnten Wiederholungen nicht immer vermieden werden.

Der dritte die Beschreibung der photographischen Chemikalien enthaltende Abschnitt wurde wesentlich vermehrt. Eine Anleitung zur Analyse der photographisch wichtigen Substanzen, wie sie manchen Werken beigefügt ist, hielt ich für überflüssig. Der Chemiker braucht sie nicht und der Nichtchemiker wird auch mit Hilfe der Anleitung niemals derartige Analysen ausführen können.

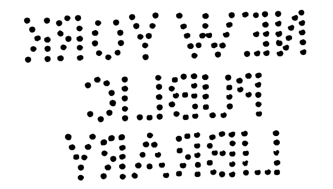
Vogel hat aus guten Gründen in seiner Photochemie überall die praktischen Anwendungen, die diese Wissenschaft in den mannig-

fachsten photographischen Prozessen findet, in erster Linie betont. So war das Werk für jeden Gebildeten geschrieben, der sich aus Neigung oder Beruf mit der Photographie beschäftigt. Die neue Auflage dürfte auch für den Chemiker von Nutzen sein, der, ohne sich dem Spezialstudium der Photochemie zu widmen, die nötigsten Kenntnisse über die chemischen Wirkungen des Lichts erwerben möchte.

Bei der Bearbeitung einiger dunkler und strittiger Punkte hat mich Herr Hofrat Professor Dr. Eder in Wien mehrfach mit seinem bewährten Rat in uneigennützigster Weise unterstützt, wofür ich ihm zu grösstem Danke verpflichtet bin.

Hoechst a. M., im August 1906.

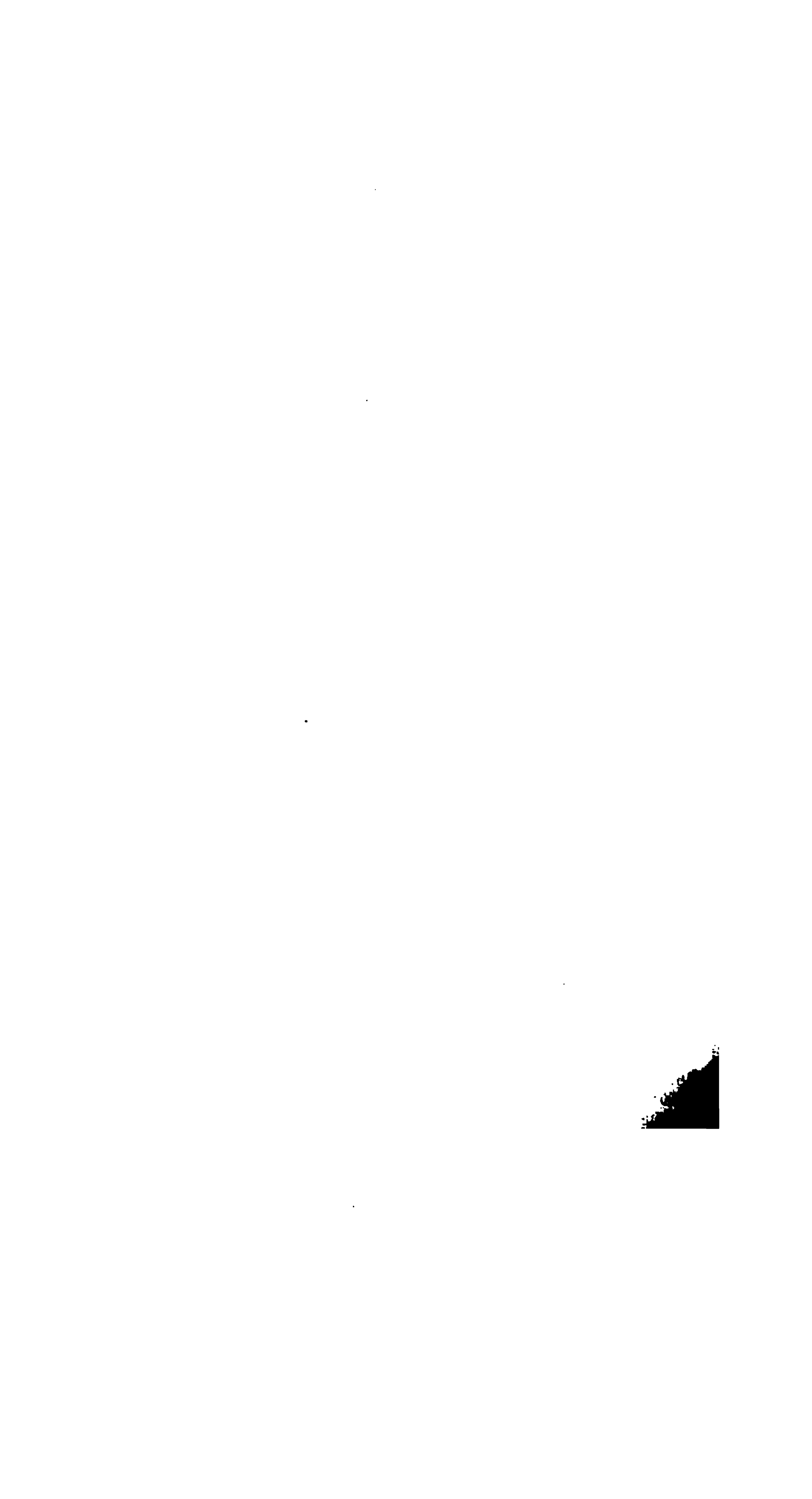
Dr. E. König



Inhaltsverzeichnis.



Seite



Einleitung.

Bei aufmerksamer Betrachtung der Geschichte der Erfindungen wird man wenige Zeitalter finden, die so reich an neuen Ideen und Tatsachen sind, als die hinter uns liegenden 100 Jahre.

Mit dem Aufschwunge der forschenden Naturwissenschaften, der Chemie und Physik begann ein neues lebendiges Regen und Streben, indem man die Errungenschaften derselben auf das Leben, auf die Industrie anzuwenden suchte. So entstanden die *Dampfmaschine*, die *Gas-, Schwefelsäure-* und *Sodafabrikation*, die Bereitung des *Rübenzuckers*, die Fabrikation des *Ultramarins*, der *Teerfarben*, zahlreicher anderer Entdeckungen nicht zu gedenken, bei denen man die *physikalischen* und *chemischen Wirkungen der Wärme* in neuer Form nutzbar zu machen suchte.

In gleicher Weise sehen wir eine andere, früher nicht benutzte Naturkraft für die Industrie wirksam eintreten: *Die Elektrizität!* *Weber* schuf den *elektromagnetischen Telegraphen*, *Jacoby* die *Galvanoplastik*, *Siemens* das *Dynamoprinzip*, *Bell* das *Telephon*, *Marconi* die *Funkentelegraphie*.

Endlich gab uns die Neuzeit eine Kunst, worin die *chemische Wirkung des Lichtes* das Hauptagens bildet. *Diese Kunst ist die Photographie.* 67 Jahre existiert jetzt dieselbe und wir dürfen sagen, dass keine Erfindung seit ihrem ersten Auftreten eine so grossartige Entwicklung erfahren, einen so gewaltigen Einfluss auf unsere sozialen, künstlerischen und wissenschaftlichen Verhältnisse ausgeübt hat, wie diese. Anfangs eine blosse Porträtierkunst, hat sich ihre Anwendung in neuerer Zeit fast auf alle Zweige des menschlichen Könnens und Wissens ausgedehnt. Sie liefert — ein Naturselbstdruck im weitesten Sinne des Wortes — dem Naturforscher getreue Tieren, Pflanzen, Mineralien, dem Astronomen Bilder

der Gestirne und der Sonnen- und Mondfinsternisse, dem Mikroskopiker treue Abbildungen des Mikrokosmos; sie fertigt dem Ingenieur in wenigen Minuten getreue Kopien seiner kompliziertesten Maschinen und Reproduktionen seiner Zeichnungen und Pläne, zu deren Herstellung der geschickteste Zeichner Wochen bedürfen würde; sie wird mit grossem Erfolg angewendet im Buchdruck, Kupferdruck, in der Lithographie und Porzellanmalerei, sie hat ganz neue, früher unbekannte hochwichtige Druckverfahren geschaffen, wie den Lichtdruck und die Autotypie, sie dient dem Künstler zur Vervielfältigung seiner Schöpfungen und macht dieselben in Kopien von unnachahmlicher Wahrheit für einen billigen Preis auch dem Unbemittelten zugänglich; dadurch ist sie ein ebenso wichtiges Hilfsmittel zur Bildung des Volkes im Bereiche der Kunst, wie es die Buchdruckerkunst ist im Bereiche der Wissenschaft; sie ersetzt endlich das Auge des Forschers durch eine neue, empfindliche Netzhaut, deren Bilder aber nicht flüchtig, sondern von Dauer sind. Was die Buchdruckerkunst ist für den Gedanken, das ist die Photographie für die Erscheinung.

Betrachten wir kurz den Entwicklungsgang dieser Kunst. Es gibt viele Erfindungen, die durch Zufall, durch die Gunst des Augenblicks gemacht worden sind, z. B. das Schiesspulver, das Fernrohr, die Ablenkung der Magnetnadel durch den galvanischen Strom. Andere dagegen erforderten jahrelanges Nachdenken und Experimentieren, ehe sie fertig ans Licht traten, zu diesen gehört auch die Photographie.

Schon lange war es bekannt, dass das Chlorsilber sich dunkel färbt, sobald es an das Licht gebracht wird. Ebenso wusste man schon vor langer Zeit, dass Papier, Haut usw. mit Silberlösung benetzt, sich im Sonnenlichte dunkel färben. Schon im Jahre 1727 kopierte der deutsche Arzt Johann Heinrich Schultze in Halle a. S. Schriftzeichen, indem er solche auf die Wand einer Glasbüchse klebte, auf deren Boden er Silbersalz durch Kreide niedergeschlagen hatte und welche er in die Sonne stellte, so dass die Strahlen derselben durch die Schriftzeichen auf den Niederschlag fielen. So erzeugte er durch das Licht eine Kopie der Schriftzeichen; in ihrer Art die erste Photographie (Eder, phot. Corr. 1881). Diese Entdeckung Schultzes blieb jedoch unbeachtet, wie viele andere in Deutschland gemachte Entdeckungen, die erst gewürdigt wurden, wenn sie ein Ausländer wiederholte.

Zwei Engländer, Wedgwood und Davy, machten allgemeiner bekannt gewordenen Versuche, mit Hilfe Bilder zu erzeugen, im Jahre 1802. Sie badeten ein

in Silberauflösung, legten es mit einem dunklen Gegenstande, z. B. einer Silhouette bedeckt in die Sonne. Alle Stellen, die nicht durch die dunkle Silhouette geschützt waren, färbten sich dabei braun, die andern blieben weiss und so erhielten sie ein weisses Bild der Silhouette auf braunem Grunde.

Leider waren diese Bilder nicht von langer Dauer. Der hell gebliebene Teil schwärzte sich später durch weitere Einwirkungen des Lichtes, und so verschwand das Bild durch Einfluss desselben Agens, welchem es seine Erzeugung verdankte. Davy hat in dieser Weise die Bilder des Sonnenmikroskops photographisch aufgenommen.

Fast gleichzeitig mit Wedgwood und Davy verfolgte ein Mann in Frankreich, Nicéphore Niepce, die Idee, Lichtbilder zu erzeugen. Seit dem Jahre 1814 arbeitete er unablässig und experimentierte jahrelang, kam jedoch nur schrittweise dem Ziel seiner Wünsche: der Herstellung eines dauerhaften Lichtbildes näher.

Während nach der Methode von Wedgwood und Davy nur flache Gegenstände, die mit dem empfindlichen Papiere zusammengepresst in die Sonne gelegt wurden, kopiert werden konnten, z. B. Blätter, Zeichnungen usw., erstrebte Niepce die Aufnahme aller Gegenstände in der Natur, wie Porträts, Landschaften usw. Dies gelang ihm mit Hülfe der Camera obscura, die der Physiker Porta schon im 16. Jahrhundert beschrieben hatte, die aber bisher nur als hübsche optische Spielerei diente.

Schon Wedgwood hatte die Idee, die reizenden Bilder dieses Instrumentes mit seinem Silberpapiere aufzunehmen; dasselbe erwies sich jedoch als zu unempfindlich. Niepce nahm deshalb seine Zuflucht zu einem anderen lichtempfindlichen Präparat, einer Auflösung von Asphalt in Lavendelöl. Mit solcher Lösung überzog er eine Metallplatte und exponierte dieselbe in der Camera stundenlang. Alle vom Licht getroffenen Stellen des Überzuges wurden dadurch unlöslich, blieben bei nachherigem Behandeln der Platte mit ätherischen Ölen zurück und lieferten so ein Bild!

Aber er ging noch weiter. Er setzte schon im Jahre 1826 mit Asphalt überzogene Kupferplatten unter einer Zeichnung dem Lichte aus. Dieses schien durch die durchscheinenden Stellen und machte den darunter befindlichen Asphalt an betreffender Stelle unlöslich. Unter den schwarzen Strichen, welche das Licht zurückhielten, blieb derselbe aber löslich und konnte leicht durch Terpentinöl entfernt werden; so bekam er eine helle Zeichnung in Metall auf bräunlichem Asphaltgrunde. Beim Behandeln eines solchen Bildes mit ätzender Säure wurden die einzelnen Striche eingeätzt. So erhielt

Niepce eine Kupferplatte mit vertieften Strichen, welche sich gleich einer gravierten Platte mit fetter Farbe abdrucken liess. Dieses war das erste Verfahren, mit Hilfe des Lichtes Druckplatten zu erzeugen, sogenannte Heliographieen.

Im Jahre 1829 verband sich Niepce mit Daguerre, der dasselbe Ziel wie er verfolgte, und beide Männer arbeiteten gemeinschaftlich bis zum Jahre 1833, wo Niepce, voll Kummer über seine 20jährigen und dennoch nicht vollendeten Untersuchungen, starb. Daguerre wurde der alleinige Erbe seiner Ideen, und wenige Jahre nach Niepces Tode hatte er das grosse Problem, mit Hilfe des Lichtes auf eine einfache, leicht ausführbare Weise dauerhafte Bilder herzustellen, gelöst; im Jahre 1838 legte er den drei Mitgliedern der Pariser Akademie Humboldt, Biot und Arago die ersten Proben dieser Lichtbilder vor.

Dieselben erregten enormes Aufsehen; Jedermann war begierig, die geheimnisvolle Art der Erzeugung dieser Bilder kennen zu lernen Durch Verwendung Aragos wurde Daguerre veranlasst, sein Verfahren zu veröffentlichen und ihm dafür eine lebenslängliche jährliche Pension von 6000 Francs von seiten der Regierung ausgesetzt. Gleichzeitig erhielt der Sohn von Niepce eine Pension von 4000 Francs. Am 19. August 1839 wurde das Geheimnis der Erzeugung dieser Bilder in der öffentlichen Sitzung der Akademie der Welt offenbart. Schnell waren die Nachrichten über diese neue Entdeckung durch die geschäftigen Zeitungen in der ganzen Welt verbreitet, und binnen wenigen Jahren fanden sich Jünger der neuen Kunst in allen Hauptstädten Europas.

Daguerre erreichte seinen Zweck auf ganz andere Weise als vor ihm Niepce und Wedgewood. Er wandte als lichtempfindliche Substanz das Jodsilber an, welches er durch Räuchern einer Silberplatte in Joddämpfen erzeugte. Der Lichteindruck, den solche Jodsilberplatte in der Camera obscura annimmt, ist anfangs nicht sichtbar; sobald aber die Platte Quecksilberdämpfen ausgesetzt wird, erscheint das Bild in allen seinen Details, indem das Quecksilber sich in feinen weissen Kügelchen nur an den Stellen niederschlägt, auf welche das Licht gewirkt hat und um so stärker, je kräftiger diese Wirkung des Lichtes war.

Das ist ein Kardinalpunkt in Daguerres Erfindung. Während alle Experimentatoren vor ihm durch Wirkung des Lichtes allein ein sichtbares Bild zu erhalten suchten und zu di- stundenlang belichten mussten, machte er einen d- Belichtungszeit entstandenen, an und für sich no-

Lichteindruck durch Einführung einer sekundären Operation — der sogenannten Hervorrufung oder Entwicklung — sichtbar. Auf diese Weise hatte er nur nötig, ganz kurze Zeit zu belichten, um ein Bild zu erhalten; dadurch wurde die Photographie erst für unruhige Gegenstände möglich.

Eder hebt in seiner „Geschichte der Photographie" hervor (S. 177), dass Niepce bereits im Jahre 1829 metallische Silberplatten den Joddämpfen aussetzte, allerdings nur zu dem Zwecke, die blanken Stellen des Silbers, auf welchem sich sein Asphaltbild befand, zu schwärzen, damit die Schatten des Bildes besser wiedergegeben würden. Niepce wandte also das Jodsilber nicht als lichtempfindliche Substanz an, diese Entdeckung gebührt vielmehr allein Daguerre. Immerhin muss man annehmen, dass ohne Niepces Ideen Daguerre schwerlich die nach ihm benannte Kunst würde erfunden haben; warscheinlich wäre aber auch die wertvolle Entdeckung Niepces ohne Daguerres Mitwirkung unfruchtbar geblieben. „Die Geschichte der Wissenschaft", fährt Eder fort, „muss gerechterweise die Namen beider Männer in inniger Verbindung nennen und Niepce und Daguerre haben gleiche Ansprüche auf die öffentliche Dankbarkeit."

Die Erfindung des Entwicklungsprozesses verdankt Daguerre einem eigentümlichen Zufall. Jodsilberplatten geben bei sehr langer Belichtung in der Camera ein sichtbares Bild, bei kurzer nicht. Daguerre legte eines Tages eine Anzahl zu kurz belichteter Platten, die noch kein Bild zeigten, in einen alten Küchenschrank. Einige Wochen darauf nahm er eine Platte heraus und fand zu seinem Erstaunen ein Bild darauf. Er vermutete sofort, dass in dem Küchenschrank etwas stecken müsse, was das Bild erzeugt habe.

Der Schrank enthielt allerlei: Handwerkszeug, Apparate, Chemikalien. Daguerre nahm nun ein Ding nach dem andern heraus, trotzdem erhielt er immer, wenn er belichtete Platten in den Schrank legte, nach einigen Stunden Liegens ein Bild. Der Schrank erschien ihm wie behext, bis er endlich auf einige, anfangs unbeachtete Tropfen Quecksilber, welche sich in dem Schranke in einer zerbrochenen Flasche befanden, aufmerksam wurde. Jetzt schöpfte er Verdacht, dass die Dämpfe desselben (denn Quecksilber verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur) eine Wirkung ausübten. Er setzte eine belichtete Platte zur Probe Quecksilberdämpfen aus und — die Daguerreotypie war entdeckt.[1])

---

1) Liebig. Cornhill Magazine Vol. XII. p. 503.

Während nun die Daguerreotypie (so wurde die neue Kunst zu Ehren ihres Erfinders genannt) ihren Triumphzug durch Europa hielt, suchte ein reicher Privatmann in England, Fox Talbot dasselbe Ziel wie Daguerre, jedoch auf einem ganz andern Wege zu erreichen. Um dieselbe Zeit, im Januar 1839, als Daguerre seine ersten Bilder den Mitgliedern der Pariser Akademie vorlegte, machte Talbot der Londoner Königlichen Sozietät Mitteilung über eine Methode, Bilder mit Hilfe des Lichtes zu vervielfältigen. Anknüpfend an Wedgwoods Versuche nahm er mit Kochsalz imprägniertes Papier, liess dieses auf einer Silberauflösung schwimmen und legte das so mit Chlorsilber und salpetersaurem Silberoxyd getränkte Papier, das bedeutend lichtempfindlicher war als das Wedgwoodsche, mit dem zu kopierenden Kupferstich bedeckt in die Sonne. Diese schien durch alle Weissen des Bildes hindurch, färbte die darunter liegenden Teile schwarz und so entstand ein weisses Bild auf schwarzem Grunde — ein Negativ, welches in ganz gleicher Weise wie der Kupferstich, mit einem zweiten Stück empfindlichen Papier in die Sonne gelegt — ein positives Bild lieferte. Dieser Prozess konnte beliebig oft wiederholt werden, und so konnte man von einem einzigen Negativ zahlreiche positive Abzüge erhalten.

Diese Erfindung Talbots, eine Wiederholung der Schultzeschen, nur in besserem Material (Papier), ist die Grundlage der modernen Lichtpausprozesse, welche jetzt in den Zeichensälen unserer Ingenieure umfangreiche Anwendung finden.

Nach dem Bekanntwerden der Daguerreschen Entdeckung suchte Talbot auch Camerabilder auf Papier aufzunehmen. Er liess Papier auf Jodkalium-, dann auf Silberlösung schwimmen und erzeugte so in dem Papier einen Niederschlag von Jodsilber; er belichtete dieses mit Jodsilber und Silbernitrat getränkte Papier in der Camera. Auf diese Weise erhält man schon nach kurzer Belichtung ein unsichtbares Bild, welches in ähnlicher Weise wie bei Daguerres Verfahren durch Anwendung einer Entwicklung — Talbot nahm dazu eine Mischung von Gallussäure und Silbersalz — sichtbar gemacht werden kann. Die Gallussäure reduziert hier das Silbersalz; es schlägt sich metallisches Silber in fein zerteilter Fo[illegible] und schwarzer Farbe nieder und hängt sich an alle vom L[illegible] getroffenen Stellen. So entstand hier ein Bild, welches infolg[illegible] schwarzen Farbe des Niederschlags dort am schwärzeste[illegible] wo das Licht am stärksten gewirkt hatte (gerade umge[illegible] Daguerre), d. h. ein negatives Bild, das in der vorh[illegible]

Art zur Erzeugung positiver Bilder verwendet wurde. Dieses Verfahren veröffentlichte Talbot im Jahre 1841.

Talbots Bilder erschienen jedoch, mit den Daguerreschen verglichen, so roh und unvollkommen, dass sein Verfahren mehr für eine Kuriosität galt und anfangs wenig beachtet wurde. Die rauhe Textur des Papieres liess die Zartheiten nicht zu, die sich auf den spiegelblank polierten Daguerreschen Platten erzeugen liessen. Es kam aber bald anders.

Niepce de St. Victor, ein Neffe von Nicéphore Niepce, dem Freunde Daguerres, nahm nach Herschels Vorgange im Jahre 1847 statt des Papieres Glasplatten als Träger der lichtempfindlichen Jodsilberschicht. Er überzog dieselben mit jodkaliumhaltigem Eiweiss, tauchte sie dann in ein Silberbad und erhielt so eine lichtempfindliche sehr homogene Schicht, auf welche er Bilder von viel grösserer Zartheit erzeugen konnte als auf Papier. Dennoch war die Darstellung der Bilder wegen der leichten Zersetzbarkeit des Eiweisses mit grossen Schwierigkeiten verknüpft.

Inzwischen wurde durch Schönbein die Schiessbaumwolle entdeckt. Dieselbe bewährte sich damals nicht als Ersatzmittel des Schiesspulvers. Gewisse Sorten von Schiessbaumwolle fanden aber eine wichtige Anwendung in der Heilkunde. Man erkannte, dass sich diese Körper in Alkoholäther auflösen, und dass diese Auflösung, Kollodium genannt, beim Verdunsten ein durchsichtiges Häutchen zurücklässt, welches als Heftpflaster ganz vortreffliche Dienste leistet.

Legray versuchte 1850 zuerst diese Schiessbaumwollenlösung in der Niepceschen Weise statt des Eiweisses als Träger der lichtempfindlichen Silbersalze anzuwenden, kam aber nicht damit zustande. Glücklicher war Archer in England. Seine Versuche wurden mit bestem Erfolg gekrönt, und 1851 veröffentlichte er eine vollständige Beschreibung seines neuen Kollodiumverfahrens, das an Schönheit der Resultate dem Niepceschen Eiweissverfahren nichts nachgab, dasselbe aber an Einfachheit und Sicherheit weit übertraf. Archer überzog Pangläser mit Collodium, welches Jodsalze aufgelöst enthielt, tauchte diese in eine Silberauflösung und erhielt so auf der Glasplatte ein zartes, mit lichtempfindlichem Jodsilber getränktes Häutchen, welches in ähnlicher Weise wie das Talbotsche Papier belichtet und entwickelt ein Negativbild von ausserordentlicher Schärfe und Feinheit lieferte und infolgedessen die Erzeugung trefflicher Positivbilder auf Papier nach der oben beschriebenen Weise in beliebiger Anzahl erlaubte. Jetzt wurde das Daguerrsche Verfahren voll-

ständig aus dem Felde geschlagen. Der Kollodiumprozess verbreitete sich allgemein, wurde im Laufe der Zeit immer mehr und mehr vervollkommnet und sehr bald der ausschliesslich angewendete.

Diese grosse Verbreitung verdankt er zunächst, neben seiner Feinheit, seiner leichten Ausführbarkeit; dann dem Vorteil, dass die Kollodiumbilder auf einfache Weise vervielfältigt werden konnten, was Daguerres Platten nicht gestatteten.

Diese Umstände allein wären aber nicht hinreichend gewesen, ihm den Vorrang vor Daguerre's Verfahren zu verschaffen. Mit Hilfe der Kollodiumplatten erhielt man zunächst ja nur ein negatives Bild. Es musste ein einfaches und leichtes Mittel gefunden werden, danach Positive mit allen Feinheiten, die in den Negativen enthalten waren, zu fertigen, und dies erreichte man durch besondere Präparation des Talbotschen Papieres. Blanquard-Evrard überzog dasselbe mit Eiweiss, das schon Niepce mit Erfolg zur Präparation der Negativplatten angewendet hatte, und schuf so in dem Albuminpapier ein Mittel zum Abziehen trefflicher Positive (1850). Kollodium für den Negativprozess, Albuminpapier für den Positivprozess bildeten die wichtigsten Grundlagen unserer photographischen Bilder.

Aber leider waren diese Negativplatten nur im frisch präparierten Zustande geeignet, gute Resultate zu liefern. Allerdings lernte man bald haltbare Kollodiumtrockenplatten fertigen, jedoch nur auf Kosten der Empfindlichkeit.

Poitevin versuchte die Gelatine als Bindemittel photographischer Schichten anzuwenden, er erzielte jedoch keine Erfolge, da er mit Jodsilber und ungeeigneten Entwicklungssubstanzen arbeitete (1850). Der englische Arzt John Maddox war der erste, der (im Jahre 1871) Bromsilbergelatineplatten herstellte. Seine Erfindung brachte ihm keinen pekuniären Nutzen, erregte auch weiter kein Aufsehen, zumal da die ersten Trockenplatten der Empfindlichkeit der nassen Kollodiumplatten höchstens gleichkamen. Es gelang dann bald, die Empfindlichkeit der Trockenplatten zu steigern, die Hervorrufungsmethoden wurden verbessert, und so verschwand um das Jahr 1880 die Kollodiumplatte ziemlich vollständig aus der photographischen Praxis und blieb nur noch in den Reproduktionsanstalten in Anwendung.

Infolge des Wegfalls der Selbstpräparation der Platten bekam das Amateurwesen einen neuen Aufschwung. Künstler und Naturforscher, Ärzte, Reisende griffen mit Eifer nach dem neuen Abbildungsmittel, welches in Treue und Schnelligkeit den Zeichner weit übertraf. Durch die Einführung des leichten Zelluloidfilms an Stelle der

Glasplatten erfuhr neuerdings die Amateurphotographie die allergrösste Verbreitung.

Zugleich wurden neue Positivprozesse auf haltbarem, empfindlichem Papier bekannt (haltbares Albuminpapier, Kollodiumpapier, Platinpapier, Bromsilber- und Chlorsilbergelatinepapier, Eisenpapier) und erleichterten die Anwendung der Photographie in Kunst, Wissenschaft und Leben in früher ungeahnter Weise.

Aber alle in der damaligen Zeit gefertigten Platten zeigten wesentlich nur eine Empfindlichkeit für die blaue Seite des Spectrums. Rot, Gelb und Grün übten so gut wie gar keinen Einfluss auf dieselbe. Infolgedessen war die naturwahre Photographie farbiger Gegenstände unmöglich, und nur mit mühseliger Negativretouche liessen sich diese Übelstände beseitigen.

H. W. Vogel gebührt das Verdienst, im Jahre 1873 das Hilfsmittel entdeckt zu haben, um die photographischen Platten für Grün, Gelb und Rot empfindlich zu machen, und jetzt besitzen wir nicht nur „farbenempfindliche" Kollodium-, sondern auch farbenempfindliche Gelatineplatten, die an Empfindlichkeit den gewöhnlichen Gelatinetrockenplatten gleichkommen. Durch Einführung der Erreger für Farbenempfindlichkeit sollte der ältere Kollodiumprozess wieder zu Ehren kommen. Dr. E. Albert ist es gelungen, ein farbenempfindliches Kollodium zu fertigen, welches den Gelatineplatten an Empfindlichkeit nahekommt.

Neben diesen Vervollkommnungen wirkten aber noch andere Umstände wesentlich zur Hebung der Photographie mit.

Daguerre hatte durch Erfindung des Entwicklungsprozesses die Belichtungszeit von Stunden auf Minuten reduziert. Dennoch dauerte eine Porträtaufnahme der grossen Lichtschwäche des Camerabildes wegen mehrere Minuten, selbst bei hellem Sonnenschein. Da erfand Petzval in Wien 1841 eine neue Linse, welche ein sehr helles Bild lieferte, das sogenannte Porträtdoppelobjektiv. Voigtländer in Wien schliff das erste Exemplar derselben. Es erlaubte Gegenstände in sehr kurzer Expositionszeit aufzunehmen, und dadurch wurde erst die Porträtphotographie auf ihre hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht. Lange blieb diese optische Entdeckung neben dem für Aufnahme von Zeichnungen geschaffenen Petzvalschen Orthoskop die einzige auf optischem Gebiete. Später gesellte sich das Triplet von Dallmeyer hinzu. Noch wichtiger war aber die Entdeckung der Kugellinse für Ansichten von breitem Gesichtsfelde und die daraus hervorgehende Konstruktion des Buschschen Pantoskops, welches ein Gesichtsfeld von mehr als 90° umfasst.

Steinheil gelang es aber durch Berechnung ein Instrument zu finden, welches als Aplanat das Vorbild zu zahlreichen anderen Instrumenten geworden ist und das für die moderne Trockenplattenphotographie die wichtigsten der notwendigen Eigenschaften eines photographischen Objektivs in sich vereinigt: hinreichende Lichtstärke, ein für die meisten Zwecke ausreichendes Gesichtsfeld, korrekte Zeichnung, Leichtigkeit und billiger Preis. Voigtländer verbesserte diese Instrumente erheblich durch Erhöhung ihrer Lichtstärke. Hervorragende deutsche Firmen übernahmen bald die Führung in der Herstellung photographischer Objektive, deren modernsten Typus die Anastigmate bilden.

Ferner lernte man namentlich in Deutschland die photographischen Chemikalien in grosser Reinheit und Billigkeit herzustellen; man studierte die Wirkung der bereits bekannten und suchte die unvollkommneren durch wirksamere zu ersetzen.

Andresen und andere Chemiker fanden zahlreiche energische Entwicklungssubstanzen, die bald die früher benutzten verdrängten.

Schon mit Einführung des Kollodionprozesses widmeten sich, zugleich in der Hoffnung auf leichten und sicheren Geldgewinn, eine enorme Anzahl von Leuten der Lichtbildnerei. Die Einführung der billigen Visitenkartenporträts 1858 machte die Photographie populär; scharenweise strömte das Publikum in die Ateliers, die allmählich gleich Pilzen aus der Erde wuchsen. In gleicher Weise hob sich die Fabrikation der zur Ausübung der Photographie nötigen Apparate und Chemikalien. Es entstanden Tischlerwerkstätten, die sich nur mit der Herstellung von photographischen Apparaten, optische Anstalten, die sich nur mit Fertigung photographischer Linsen beschäftigten und Rahmenfabriken, welche die nötigen Einfassungen für die Bilder in grossen Quantitäten lieferten. So geniessen jetzt Millionen von Menschen direkt oder indirekt die Früchte der segensreichen Erfindungen Daguerres und Talbots. Die photographische Industrie Deutschlands exportiert nach allen Weltteilen.

Intelligente Freunde der Photographie sind jetzt gleichzeitig beschäftigt, die noch unerklärten physikalischen und chemischen Prozesse, auf denen diese Kunst beruht, zu ergründen, ihr neue Zweige der Anwendung zu öffnen und ihre noch bestehenden Unvollkommenheiten zu beseitigen. Täglich treten neue Vorschläge in dieser Hinsicht auf, eine grosse Anzahl von photographischen Zeitschriften existiert allein in Deutschland, um diese neuen Entdeckungen zu registrieren und aller Welt zu verkünden. Niepce de St. Victor, Becquerel, Poitevin, Zenker und Lippmann machten eine Reihe

interessanter Versuche, um Photographien in natürlichen Farben herzustellen. Ducos du Hauron, Albert und H. W. Vogel schlugen einen ganz anderen Weg ein, der bereits zu belangreichen Resultaten geführt hat.

Von bedeutsamem Erfolge gekrönt sind die Versuche, die in dem jetzt üblichen Prozesse nötigen teuren Silbersalze durch billigere Materialien zu ersetzen. So versuchte Herschel zuerst die Eisen-, Niepce de St. Victor und Burnett zuerst die Uransalze, Fox Talbot zuerst die chromsauren Salze als lichtempfindliche Substanzen in der Photographie anzuwenden. Namentlich fand das von Poitevin eingeführte, auf der Lichtemfindlichkeit des chromsauren Kalis bei Gegenwart von Gelatine beruhende sogenannte Pigmentdruckverfahren grössere Beachtung. In neuester Zeit wird dasselbe vielfach durch den bequemeren „Platindruck“ ersetzt.

In ungeahntem Massstabe suchte man aber die Produktivität der Photographie durch Kombination derselben mit Metall- und Steindruck zu erweitern. Nicéphore Niepce hat schon 1826 von seinen mit Asphalt hergestellten Platten Abdrücke gemacht. Fizeau war der erste, der eine Daguerreotypieplatte zu ätzen und dadurch geeignet für den Kupferdruck zu machen suchte. Er lieferte bereits 1844 solche „Heliographien“. P. Pretzsch aus Wien erfand ein Verfahren, Kupferdrucke mit Hilfe der Photographie herzustellen. Fox Talbot versuchte das photographische Bild mit grossem Erfolg auf Stahl zu übertragen und dadurch photographische Stahlstiche zu liefern. Negré Salmon, Garnier und neuerdings Scamoni, Falk und die Kgl. Staatsdruckerei in Berlin haben diese Verfahren zu einer hohen Stufe der Vollkommenheit gebracht. Poitevin versuchte in gleicher Weise die Herstellung von „Photolithographien“, ein Verfahren, das später von Osborne, Toovey, James, Asser, Lemercier, Burchardt u. a. bedeutend verbessert worden ist. Das Problem, Zeichnungen in Linienmanier mit Hilfe dieser photographischen Stein- und Metalldruckmethoden zu reproduzieren, ist längst gelöst und findet schon die allgemeinste Anwendung. Die Wiedergabe der Halbtöne auf diesem Wege gelang erst in neuerer Zeit mit Hilfe einer Schicht von Leim und chromsaurem Kali. Breitet man diese auf Glas aus und belichtet sie unter einem Negativ, so erhält man eine druckfähige Schicht, welche beim „Einwalzen“ mit fetter Schwärze die Farbe nur da annimmt, wo sie vom Licht getroffen worden ist und die sie beim Drucken an Papier wieder abgibt. Dieser schöne, von Tessié de Mothay erfundene Prozess ist durch Albert sen. und Obernetter zur Vollendung gediehen; er führt den Namen

„Lichtdruck“, wird schon in zahlreichen Anstalten praktisch ausgeübt und liefert Bilder, die man nur schwer von Photographien unterscheiden kann.

Andererseits erhielt man Halbtondrucke durch das Druckverfahren von Woodbury, Reliefdruck genannt, welches mit Hilfe des Lichtes, nach einem später zu beschreibenden Verfahren, eine reliefartige Metallplatte liefert, die mit Leimfarbe abgedruckt, den Photographien täuschend ähnliche Bilder erzeugt. Dieses Verfahren hat durch Roussdons, später durch Klics Vorgehen zu einem andern, der sogenannten Photogravüre geführt, welche erlaubt, direkt nach Negativen Platten für kupferstichähnliche Drucke mit Hilfe des Lichts zu erhalten. Lange blieben diese Verfahren ein Geheimnis; jetzt sind sie durch zahlreiche Publikationen offenbar geworden. Der für den modernen Buchdruck wichtigste Prozess der Art ist die sogenannte Autotypie, welche erlaubt, durch Photographie und Ätzung eine Zinkhochdruckplatte in Halbtönen zu erhalten. Dieselbe spielt bereits bei Herstellung illustrierter Zeitungen, Bücher und Landkarten eine grossartige Rolle.

Schliesslich sei noch des Prozesses gedacht, photographische Bilder auf Porzellan einzubrennen, welches von Cermasac in Paris, Joubert in London, Leth in Wien, Obernetter in München, Grüne in Berlin, Leisner in Waldenburg usw. mit bestem Erfolge gepflegt wurde.

Es muss dem speziellen Teile unseres Lehrbuches vorbehalten bleiben, über diese neuen Entdeckungen ausführlicher zu berichten. Hier sollte nur ein übersichtliches Bild des Entwicklungsganges der Photographie geliefert werden.

Ihre Leistungen würden vielleicht noch grossartiger sein, aber — sagt Abney, der erste Photochemiker Englands:

„Die Photographie leidet unter dem Missgeschick der Quacksalberei der schlechtesten Art von seiten verschiedener ihr Vertreter, welche nicht allein von Eigendünkel, sondern von Unwissenheit über die einfachsten Prinzipien der Forschung erfüllt sind.“

„Die Photographie wurde zwei Jahre nach der Telegraphie entdeckt. Kaum gibt es zwei andere Entdeckungen, die auf die Menschheit einen gleich bedeutenden Einfluss geübt hätten. Aber die Telegraphie hatte den Vorteil, dass sie wissenschaftlich weitergebildet wurde, die Photographie dagegen nur empirisch.“

„Die Photographie verdiente Vertreter höchsten wissenschaftlichen Ranges zu haben. Wenn mehr wirkliche Physiker und Chemiker zu

photographischen Untersuchungen veranlasst werden könnten, so würde die Photographie auch grössere wissenschaftliche Fortschritte machen als bisher. (Photographische Mitteilungen, XXVI, S. 206.)

Das ist in neuerer Zeit glücklicherweise anders geworden. Die „wissenschaftliche Photographie" wird als ein Zweig der chemischen Forschung angesehen und in den Lehrbüchern der Chemie als solcher behandelt. An den Hochschulen werden für die Photographie besondere Lehrstühle errichtet, wenn auch immer noch nicht in genügender Zahl. Auf wissenschaftlichen Kongressen wird der Photographie der gebührende Platz eingeräumt, den sie sich nicht zum wenigsten dadurch errungen hat, dass sie den modernsten Gebieten der Naturforschung, dem der Röntgenschen X-Strahlen und dem der Radioaktivität ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden ist.

Zahlreiche wissenschaftlich gebildete Männer haben sich die Photochemie als spezielles Forschungsgebiet auserwählt, das nur mit wenigen anderen Zweigen der Naturwissenschaft den Vorzug teilt, noch Raum zu bieten für viele. „Noch ist die Photochemie eine beschreibende Wissenschaft", sagt R. Lutter,[1]) „noch kann jeder Tag ein Wunder bringen. Darum wollen wir uns freuen über das unerschöpfliche wissenschaftliche Neuland, wo jeder Versuch etwas Neues bringt, wo jede beglaubigte Tatsache einen Gewinn, jede Verallgemeinerung einen Fortschritt bedeutet. Schritt für Schritt wollen wir vordringen und geduldig des kommenden Meisters harren, des Newtons der Photochemie, der in einem gottbegnadeten Moment schöpferischen Denkens mit einem Schlage den ganzen Zusammenhang innerlich erschaut, und der die Früchte unserer Arbeit erntet, indem er die beschreibende Photochemie auf den Thron einer rationellen Wissenschaft erhebt."

1) Z. f. wiss. Phot. III. S. 257.

Erstes Kapitel.

Physikalische Wirkungen des Lichtes.

Allgemeines. Photographie ist die Kunst, mit Hilfe der Wirkung des Lichtes auf einer Fläche ein Bild zu erzeugen.

Sie basiert auf den Veränderungen, welche das Licht auszuüben imstande ist. Nun sind alle Veränderungen in der Natur entweder stofflich, dann nennt man sie chemische Veränderungen; oder nicht stofflich, dann nennt man sie physikalische.

Biegt man oder zerbricht man einen Holzstab, so ändert man dessen Form; die Substanz des Holzes bleibt jedoch dieselbe; Biegen, Brechen sind demnach physikalische Veränderungen.

Entzündet man aber den Holzstab, so verbrennt er; Rauch steigt auf, Asche bleibt zurück, oft genau von der Form des verbrannten Holzstückes; hier wird der Stoff des Holzes total verändert. Verbrennen ist demnach eine chemische Veränderung.

Das Licht bewirkt beide Arten von Veränderungen, physikalische und chemische. Wir betrachten zunächst kurz die ersteren, weil sie die Einleitung zu letzteren bilden.

Photokristallisation. Auf die Vorgänge der Kristallisation übt das Licht eine beschleunigende bzw. orientierende Wirkung aus. Dr. Wiechmann stellte Lösungen von Rohrzucker her, die in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt wurden. Die eine Lösung wurde starkem Sonnenlicht, die andere diffusem Tageslicht ausgesetzt, die dritte blieb im Dunkeln. Die lang ausgedehnten Belichtungsversuche ergaben das Resultat, dass die Kristallisation um so weiter fortgeschritten war, je stärker das Licht auf die Lösungen eingewirkt hatte.[1]) Eine ähnliche Wirkung wurde bei Stücken von festem Malzzucker beobachtet, dessen Übergang vom amorphen zum kristallinischen Zustand ebenfalls durch das Licht stark beschleu[illegible] wurde.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 20, 828.

P. N. Raikow[1]) unternahm Sublimierungsversuche mit Jod, Naphthalin, Benzoesäure, Phtalsäureanhydrid und andern Körpern in Glasglocken, die zum Teil durch einen Anstrich geschwärzt waren. Dabei zeigte sich, dass das Sublimat sich vorwiegend an den belichteten Stellen der Glasglocke absetzte, obgleich diese nicht den kältesten Teil des Gefässes repräsentieren. Dieselbe Beobachtung kann jeder machen, der längere Zeit ein teilweise mit Kampfer oder Jod gefülltes Glas an einem hellen Orte aufbewahrt: die innere Glaswand bedeckt sich bald an den am stärksten belichteten Stellen mit schön ausgebildeten Kristallen. Es muss offenbar ein dem Heliotropismus der Pflanzen analoger Heliotropismus der Kristalle vorhanden sein, eine Tatsache, die auch für die Erklärung mancher Vorgänge des organischen Lebens nicht ohne Bedeutung ist.

Phosphoreszenz. Unter Phosphoreszenz wollen wir hier nur die Erscheinung verstehen, dass manche Körper wie z. B. Diamant und Flussspat durch Belichtung veranlasst werden, auch noch nach dem Aufhören der Belichtung Licht auszusenden. Eine besonders starke Phosphoreszenz zeigen gewisse Sulfide der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Baryum, die man durch Glühen der Sulfate mit Kohle erhält. Die fabrikmässig hergestellten Leuchtfarben bestehen aus derartigen Verbindungen.

Die Erscheinung des Leuchtens zeigt sich auch in verschlossenen Gläsern selbst unter Wasser und Öl. Interessant ist es, dass die stark brechbaren blauen, violetten und ultravioletten Strahlen diese Phosphoreszenz am stärksten bewirken. Wir werden später sehen, dass diese Strahlen auch in photographischer Hinsicht für Silbersalze die wirksamsten sind. Die gelben und roten Strahlen haben dagegen unter Umständen die Eigentümlichkeit, die von den blauen Strahlen bewirkte Phosphoreszenz wieder aufzuheben. (Seebeck, Becquerel.) Im Dunkeln leuchtet das Schwefelcalcium blau, bei Zutritt von Tageslicht violett. Ähnlich wie in der Photographie ist auch hier oft eine Belichtung von nur wenigen Sekunden hinreichend, um das Maximum der Wirkung, d. h. der Leuchtkraft, hervorzubringen.

In neuerer Zeit haben die Leuchtfarben eine weitere Verbreitung und selbst eine photographische Anwendung gefunden, indem Warnerke damit Leuchtplatten für seinen Photometer konstruierte.

Leider nimmt aber die Helligkeit einer solchen Phosphoreszenzplatte nach der Bestrahlung rasch ab, sie kann daher nimmermehr

1) Chem. Centralbl. 1902, 1392.

als eine konstante für Photometerzwecke brauchbare Lichtquelle gelten, am allerwenigsten für photographische Zwecke, weil sie hauptsächlich nur dunkelblaue Strahlen des Spektrums nahe Linie *G* reflektiert, während Trockenplatten und namentlich farbenempfindliche Platten für ganz andere Strahlen des Spektrums ihre höchste Empfindlichkeit zeigen.

1	2	3	4
5	6	7	8
9	10	11	12
13	14	15	16

Fig. 1.

Warnerkes Photometer oder Sensitometer ist zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Negativplatten bestimmt. Dasselbe zeigt im Prinzip eine Ähnlichkeit mit dem (älteren) später zu beschreibenden Vogel-Photometer; nur dass die transparente „Skala“ durch Reliefdruck hergestellt, ähnlich wie in beistehender Figur geordnet ist und von 1—24 in geometrischem Verhältnis an Undurchsichtigkeit zunimmt.

Warnerke erklärt, dass sich die Skala durch Woodburydruck sehr gleichmässig herstellen lasse Auf diese Skala deckt man eine mit leuchtender Farbe bestrichene, verglaste Phosphoreszenztafel, die durch Abbrennen von $2^1/_2$ *cm* Magnesiumdraht, den man vor derselben hin- und herbewegt, leuchtend gemacht wird; nachher lässt man dieselbe eine Minute ruhen und deckt sie dann auf die Skala, unter welcher die Trockenplatte liegt. Das Licht scheint durch die mit undurchsichtigen Zahlen bedeckte Skala hindurch und affiziert die darunter liegende Platte, und zwar um so weiter in der Zahl, je empfindlicher erstere ist. Warnerke gibt an, dass das so erhaltene Licht immer gleichmässig sei. Andere Beobachter haben das nicht bestätigt gefunden, indem die Temperatur so stark auf die Leuchtkraft dieser Farbe wirkt, dass dadurch vollständig abweichende Resultate zutage kommen können. So erhielt Vogel bei erwärmten Phosphoreszenzplatten auf einer Emulsionsplatte die Zahl 20, in der Kälte jedoch nur die Zahl 19, das ergab einen Fehler von 25 %.

Nach Becquerel nimmt die Helligkeit solcher Phosphoreszenzplatten in den ersten 35 Sekunden rasch ab (von 1 auf 0,076), dann erfolgt die Abnahme langsamer (nach 75 Sekunden bis auf 0,034, nach 10 Minuten auf 0,006).

Durch Anwärmen mit den Händen wird die Leuchtkraft [illegible] erhöht, nimmt aber nachher um so rascher ab. Wie man e veränderliches Licht als Normallichtquelle empfehlen kann lich unbegreiflich.

Eine Gasflamme oder Magnesiumlichtflamme oder eine photometrische Normallampe von Hefner Alteneck überragt daher die total unsichere Phosphoreszenzplatte für photometrische Zwecke weit. Wir legen deshalb den Angaben nach Grad Warnerke nur einen ganz untergeordneten Wert bei, und es ist zu bedauern, dass im Handel die Empfindlichkeit von Trockenplatten vielfach noch nach Graden Warnerke angegeben wird.

Phosphorographie. Man kann auch mit den Phosphoreszenzplatten Balmains Photographien herstellen. Belichtet man bei hellem Wetter eine Phosphoreszenzplatte in der Camera, so erhält man ein in der Dunkelkammer sichtbares Bild, in dem die am stärksten vom Licht getroffenen Stellen leuchten, also ein sogenanntes Positiv, d. h. ein Bild, in dem die in der Natur hellsten Stellen auch am hellsten sind. Deckt man diese Platte auf eine Bromsilberplatte (im Dunkeln) und lässt sie mehrere Minuten liegen, so wirkt das Phosphoreszenzlicht auf die Platte, und diese gibt dann beim Entwickeln ein Negativ.

Wirkung des Lichts auf Selen. Ein eigentümliches Verhalten im Licht zeigt das Selen.

Dieser Körper, der chemisch dem Schwefel nahesteht, zeigt ähnlich wie dieser verschiedene Modifikationen. Wenn man schnell abgekühltes, sogenanntes amorphes Selen zur Temperatur von 80 bis 100° C. erhitzt, so wird die Masse unter Wärmeentwicklung kristallinisch und wird ein Leiter der Elektrizität, während es im amorphen Zustande ein Isolator ist. Dieses kristallinische Selen hat nun die von dem englischen Leutnant Sale entdeckte und beschriebene merkwürdige Eigenschaft, die Elektrizität besser zu leiten, wenn es beleuchtet ist, wie in der Dunkelheit. Sale hat ferner gefunden, dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit mit der Stärke der Beleuchtung zunimmt, sowie dass es in höchst auffallender Übereinstimmung mit der Netzhaut des Auges am stärksten von denjenigen Teilen des Spektrums beeinflusst wird, welche auch das Auge am meisten affizieren.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Selens hat man benutzt, um ein Photometer und ein drahtloses Telephon, das Photophon zu konstruieren.

Das Photophon. Schaltet man in den elektrischen Strom, der durch eine Selenplatte geht, ein Telephon ein, so ertönt dieses, wenn man die Selenplatte sehr rasch hintereinander abwechselnd belichtet und verdunkelt. Solches lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn man eine Pappscheibe *P* (Fig. 3), in deren Umkreis Löcher ge-

schnitten sind, vor der Selenplatte rotieren lässt und Licht auf die Pappscheibe wirft. In dem Augenblick, wo ein Loch die Öffnung passiert, wird das Selen erhellt und gleich darauf wieder verdunkelt. Diese intermittierende Beleuchtung kann auch aus der Ferne stattfinden, wenn man das Licht mit Hilfe eines parabolischen Reflektors auf das Selen konzentriert. Spricht man gegen einen dünnen Spiegel, der ein Lichtbündel auf diesen in der Ferne aufgestellten Reflektor wirft, so pflanzen sich die durch die Worte erregten Erzitterungen des Spiegels durch das Licht in die Ferne fort, und werden, wenn man sie durch einen Parabolspiegel auffängt und auf eine in dessen Brennpunkt aufgestellte Selenplatte konzentriert, in dem mit der Selenplatte verbundenen Telephon hörbar. Das ist das Prinzip des Bellschen Photophons.

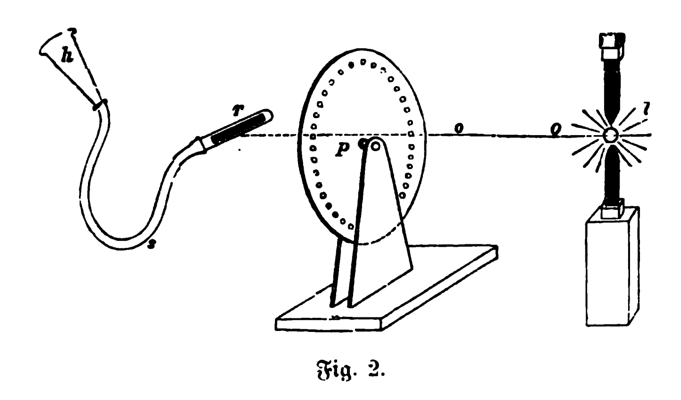


Fig. 2.

Als die beste und einfachste Form des Apparates zur Hervorbringung der erwähnten Wirkung bezeichnet Bell die in nebenstehender Skizze (Fig. 3) dargestellte. Dieselbe besteht aus einem ebenen Spiegel (*B*) von biegsamem Material, wie versilberter Glimmer oder Mikroskopglas. Gegen die Rückseite dieses Spiegels ist die Stimme des Sprechenden gerichtet. Das Licht, welches vom Spiegel reflektiert wird, kommt so in Schwingungen, die denen des Diaphragmas selbst entsprechen.

Wenn man den Apparat für den Zweck anordnet, den Schall an einem entlegenen Orte zu reproduzieren, so kann irgend eine kräftige Lichtquelle benutzt werden; Bell und Tainter haben indessen hauptsächlich mit Sonnenlicht experimentiert. Zu dem Zwecke wird vermittels einer Linse *A* ein kräftiges Strahlenbündel auf den Diaphragmaspiegel konzentriert und dann nach erfolgter Reflexion

durch eine andere Linse C wieder parallel gemacht. Auf einer entlegenen Station wird das Strahlenbündel von einem parabolischen Reflektor E aufgenommen, in dessen Brennpunkt eine empfindliche Selenzelle D aufgestellt ist, die mit dem Lokalstrom einer Batterie F und einem Telephon G verbunden ist. Es sind mit diesem Apparat eine grosse Anzahl Versuche angestellt worden, wobei der Absendungs- und Empfangsapparat soweit voneinander entfernt waren, dass der Schall nicht direkt durch die Luft gehört werden konnte. Bei einem der bemerkenswertesten von diesen Versuchen handhabte Tainter das Absendungsinstrument, welches auf dem Turme des Franklinschulgebäudes in Washington aufgestellt war, während der empfindliche Empfänger sich in einem Fenster von Bells Laboratorium,

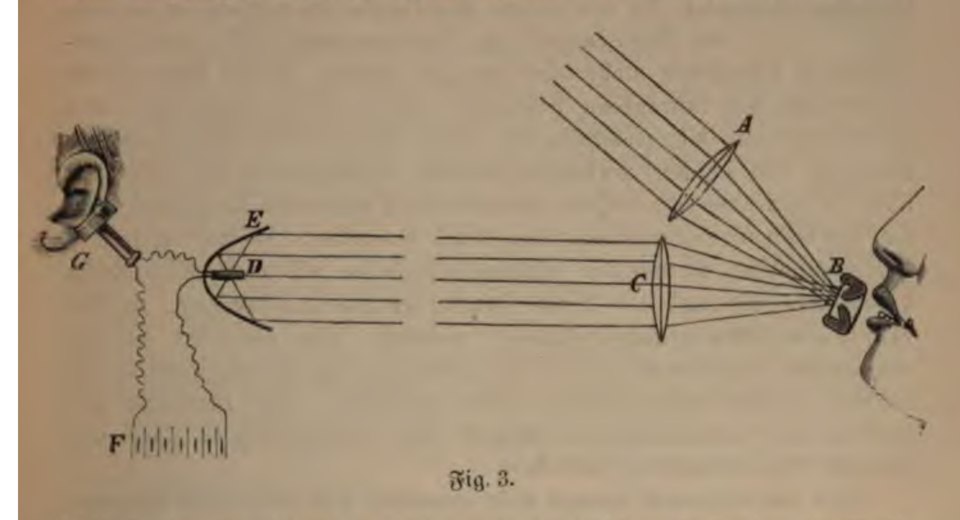


Fig. 3.

1325 L Strasse, in einer Entfernung von 213 m, befand. Als Bell das Telephon an sein Ohr brachte, hörte er deutlich von dem beleuchteten Empfänger die Worte: „Herr Bell, wenn Sie hören, was ich sage, so kommen Sie an das Fenster und schwenken Sie Ihren Hut!"

Korns elektrische Fernübertragung von Photographien.[1]) In jüngster Zeit ist es gelungen, mit Hülfe von lichtempfindlichen Selenzellen Photographien auf elektrischem Wege telegraphisch zu übertragen. Es handelt sich darum, im Geber Lichtintensitäten in Stromintensitäten und im Empfänger umgekehrt Stromintensitäten in Lichtintensitäten umzusetzen, oder in Strahlungen, die photographisch

1) Phys. Zeitschr. V, 113. Elektrotechn. Zeitschr. 23, 4.

wirksam sind. Das Prinzip des Gebers beruht auf der Eigenschaft des Selens, durch Belichtung seinen ausserordentlich grossen elektrischen Widerstand zu verlieren; das Grundprinzip des Empfängers besteht darin, dass das zu reproduzierende Bild von Strahlungen obiger Art aufgezeichnet wird, welche durch die vom Geber gesandten elektrischen Ströme reguliert werden, indem diese Ströme eine in die Leitung von einem Tesla-Pol zu der wirksamen Elektrode eingeschaltete Funkenstrecke verkleinern oder vergrössern.

Das zu reproduzierende Bild (ein Diapositiv bzw. Negativ) wird sehr hell beleuchtet und an demselben eine empfindliche Selenzelle, die in einen elektrischen Strom eingeschaltet ist, vorbeigeführt. Auf der Empfangsstation umkreist der Strom eine sehr empfindliche Galvanometernadel, die mit einem Metallstäbchen verbunden ist, das sich je nach den Bewegungen der Galvanometernadel einem feststehenden Metalleiter mehr oder weniger nähert. Dieser feststehende Leiter und das bewegliche Stäbchen sind in einen Stromkreis von hoher Spannung eingeschaltet, der durch den variabeln Zwischenraum zwischen den beiden erwähnten Leitern unterbrochen ist. Es wird also die zwischen den Leitern entstehende Funkenstrecke je nach dem auf das Galvanometer wirkenden Strom verändert. Weiter ist in den hochgespannten Stromkreis eingeschaltet eine mit zwei Elektroden versehene, bis auf 0,2—2 *mm* Druck evakuierte Glasröhre, in der Hertzsche Schwingungen erzeugt werden. Das Glasrohr ist mit schwarzem Papier und Staniol überklebt und nur an einer Stelle ein kleines quadratisches Fenster offen gelassen. Die Intensität der Hertzschen Schwingungen verändert sich nun in gleichem Masse wie sich die Funkenstrecke verändert.

Um das Glasrohr bewegt sich, synchron mit dem Bildträger auf der Geberstation, ein Hohlzylinder, der an seiner inneren Fläche photographisches Papier trägt. Das Papier wird an dem Fensterchen vorbeigeführt und gibt nach dem Entwickeln ein mit dem Original übereinstimmendes Bild. Bei Korns ersten Versuchen nahm die Fernübertragung einer 9×16 *cm* grossen Photographie etwa 30 Minuten in Anspruch.

Ausführlichere Angaben über die Lichtempfindlichkeit des Selens enthält das Werk von Ernst Ruhmer „Das Selen". Berlin 1902.

Phototropie. Gewisse Stoffe erleiden unter der Einwirkung des Lichts eine Zustandsänderung, die jedenfalls von der Photopolymerisation[1]) völlig verschieden ist und nicht auf Umlagerung der

1) Siehe Seite 40.

Atome im Molekül beruht. Dazu gehören die phosphoreszierenden Körper und das Selen. Für diese Erscheinungen und für die nachstehend beschriebenen eigentümlichen Farbenänderungen durch das Licht schlug W. Marckwald den Namen „Phototropie"[1]) vor. Die phototropischen Wirkungen sind dadurch charakterisiert, dass die Zustandsänderung nach der Belichtung schneller oder langsamer wieder verschwindet.

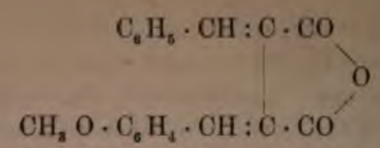
Marckwald beobachtete, dass das wasserfreie Chinochinolinchlorid, welches gelb gefärbt ist, sich am Licht sehr schnell intensiv grün färbt. Im Dunkeln geht die Farbe bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von etwa 24 Stunden, bei 90° dagegen momentan in die ursprüngliche zurück. Bei rotem Licht zeigt sich die Erscheinung nicht, bei grünem schwach, bei violettem intensiv.

Derselbe Forscher stellte eingehende Versuche über die Lichtempfindlichkeit des β-Tetrachlorketonaphthalins an. Dieser farblose Körper färbt sich am Licht rotviolett, die Färbung verschwindet wie in dem vorstehend geschilderten Fall im Dunkeln langsam, bei höherer Temperatur sehr schnell. Es gelang Marckwald nachzuweisen, dass diese interessante Erscheinung rein physikalischer Natur ist. „Setzt man nämlich grosse Kristalle des β-Tetrachlorketonaphthalins dem Lichte aus, so bleiben dieselben völlig farblos und durchsichtig, wenn man sie nach zwei Richtungen hin betrachtet. In der dritten Richtung aber erscheinen sie intensiv rotviolett gefärbt. Die Kristalle werden also am Licht pleochroïtisch." Marckwald fand auch eine nicht lichtempfindliche allotrope Modifikation des β-Tetrachlorketonaphthalins.

Im Anschluss an die Marckwaldschen Beobachtungen teilte H. Biltz[2]) weitere Fälle von Phototropie mit. Die geblich gefärbten Körper: Benzaldehydphenylhydrazon, Kuminilosazon, die α- und β-Anisylosazone, die α- und β-Piperilosazone werden beim Belichten orangerot. Im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe zurück, selbst wenn die Belichtung wochenlang gedauert hat. Dasselbe geschieht in wenigen Minuten beim Erhitzen der Substanz auf etwa 90°.

H. Stobbe beobachtete auffallende phototropische Erscheinungen bei den Derivaten von Butadiëndikarbonsäuren.[3]) So färbt sich z. B. das α-Anisyl-δ-phenylbutadiëndikarbonsäureanhydrid

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 140.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 527.
3) Ber. d. chem. Ges. 1904, 2237.



welches bei diffusem Tageslicht hellorange gefärbt ist, nach kurzem Belichten an der Sonne tiefbraun, um im Dunkeln allmählich wieder zur ursprünglichen Farbe zu verblassen. Dieses Experiment kann man mehrmals wiederholen, bemerkt jedoch, dass der Unterschied zwischen der hellorangen und braunen Farbe allmählig immer geringer wird, indem der Körper in eine lichtgelbe Substanz übergeht, die mit der ursprünglichen isomer ist. Wir haben hier die beachtenswerte Tatsache zu konstatieren, dass neben der ersten phototropischen Veränderung eine Lichtreaktion rein chemischen Charakters nebenher läuft.

Lichtmagnetismus. Eine andere physikalische Wirkung des Lichtes ist das Magnetischwerden von zur Hälfte bedeckten Stahlnadeln, wenn dieselben längere Zeit dem Lichte ausgesetzt werden (Sommerville).

Photoelektrizität. Durch das Licht wird Elektrizität erregt. Hankel erkannte das Elektrischwerden von Flussspatkristallen durch Belichtung (Phot. Mitt. XVII, 311). Bei den dunkelgrünen Flussspaten ist die Mitte negativ, der Rand positiv. Die elektrische Spannung verliert sich im Dunkeln binnen 24 Stunden. Chastaing erkannte das Elektrischwerden von Guajakharz durch das Licht (ebendas. XV, 29). Auch beim Belichten des Selens wird ein elektrischer Strom erzeugt (Adams und Day, Naturf. 1876, 446).

Becquerels elektrisches Photometer. Becquerel fand, dass, wenn von zwei in einer Flüssigkeit befindlichen Chlorsilberplatten die eine belichtet wird, zwischen beiden ein elektrischer Strom zirkuliert, welcher die Magnetnadel eines Galvanometers ablenkt. Seinem Aktinometer gab er folgende Form. Ein rechtwinkliges Glasgefäss ist in eine lichtdichte Büchse (Fig. 4) eingeschlossen, welche an der Seite geöffnet werden kann, wodurch dem Lichte Zutritt gestattet wird. Dies Glas

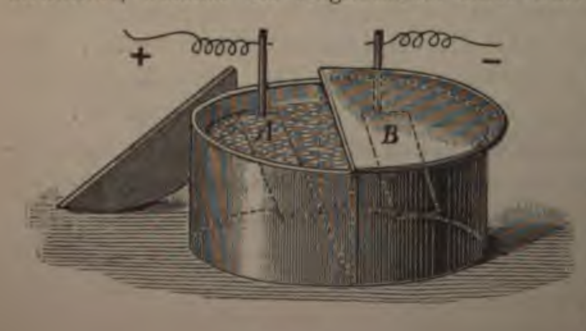


Fig. 4.

enthält verdünnte zweiprozentige Schwefelsäure, worin sich zwei Silberplatten *A*, *B* befinden, welche durch Eintauchen in Kupferchlorid oder Chlordämpfe mit einer dünnen Schicht Chlorsilber überzogen und dann auf 150 bis 200 Grad erhitzt wurden. Schaltet man nun zwischen beiden Platten ein Galvanometer ein und lässt Licht auf die eine der Platten fallen, so bemerkt man sofort eine Abweichung der Galvanometer-Magnetnadel, welche um so stärker ist, je intensiver das Licht war. Besonders stark wirkt grüngelbes Licht; die Wirkung auf das elektrische Chlorsilberphotometer läuft fast derjenigen auf das Auge parallel, das Instrument ist also nicht zu photographischen Zwecken brauchbar.

Pulverisierende Wirkung des Lichtes. Eins der interessantesten Beispiele von einer physikalischen Wirkung des Lichtes ist das Zerfallen der roten Kristalle des Realgars, welches bei längerer Belichtung derselben, selbst in verschlossenen Glasröhren stattfindet. Hier wirkt das Licht rein mechanisch. Die Kristalle verwandeln sich in ein gelbes Pulver, als wenn sie in einem Mörser zerstampft worden wären.

Dieses Faktum blieb lange vereinzelt. Ein ihm ähnliches beobachtete Mitscherlich. Nickelsulfat kristallisiert nach ihm in rhombischen Säulen, die im Sonnenlicht sich in Quadratoktaëder verwandeln (Poggend. Ann. VI. S. 19, XII. S. 144). Vogel beobachtete bei den Silberspiegeln der weissen Gartenkugeln, dass diese mit der Zeit grau werden und zerfallen. Dieses geschieht namentlich auf der Südseite, wo die Kugeln am kräftigsten vom Sonnenlicht getroffen werden. Offenbar hängt diese Erscheinung damit zusammen, dass das Silber am Licht schneller in den kristallinischen Zustand übergeht (siehe Photokristallisation.)

Wirkung des Lichts auf polierte Oberflächen. Am merkwürdigsten für unser Gebiet ist aber die von Moser sen. zuerst studierte Wirkung des Lichtes auf blank polierte Flächen.

Bedeckt man Glas- oder Metallplatten mit einem sie nicht berührenden durchbrochenen Schirm und setzt sie so einige Zeit dem Sonnenlichte aus, so wird die Platte zwar nicht sichtbar verändert; haucht man aber auf dieselbe, so verdichtet sich der Wasserdunst am stärksten an den belichteten Stellen, und man erhält so ein Bild des Schirmes. Ganz analog verhalten sich Quecksilberdämpfe in bezug auf Metallplatten.

Das Licht erteilt daher gewissen Körpern die Eigenschaft, Dämpfe zu kondensieren. Diese Erscheinung ist dem Entwicklungsprozesse in der Daguerreotypie sehr nahe verwandt (siehe die Ein-

leitung) und lässt die Vermutung, dass dort die Wirkung des Lichtes auf Jodsilberplatten ganz analog der auf Silberplatten, d. h. rein physikalisch sei, nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen. Moser wies 1841 nach, dass man solche Erscheinungen auf Kupfer, Silber, Glas, Elfenbein usw. hervorbringen könne und sagt auf Grund seiner Erfahrungen:

> Licht wirkt auf alle Körper, man kann seine Wirkung prüfen durch Dämpfe, die an der Substanz adhärieren.

J. Waterhouse[1]) wiederholte Mosers Versuche[2]) und fand dessen Angaben bestätigt. Metallisch reines Silber und versilberte Glasplatten zeigen nach $^1/_2$—2 stündiger Belichtung Spuren eines sichtbaren Lichtbildes, welche durch Quecksilberdämpfe oder gewöhnliche physikalische Entwicklung, z. B. Eisenvitriol und Silbernitrat, deutlich sichtbar werden. Die Bilder werden durch Fixiernatron, Ammoniak usw. nicht zerstört; sie entstehen nicht durch Druckwirkung. Auffallenderweise zeigt sich nach sehr langer Belichtung von Silberspiegeln eine Umkehrung des Bildes, d. h. Quecksilberdämpfe kondensieren sich an den nicht belichteten Stellen, während sie sich bei normaler Belichtung nur an den belichteten Stellen niederschlagen. Durch blaues Licht entstehen die Moserschen Bilder am leichtesten, Luftzutritt ist dabei nach Waterhouse notwendig. Reine Glasplatten sind an und für sich gleichfalls lichtempfindlich, und zwar entsteht ein Hauchbild; Quecksilberdämpfe wirken nicht, wohl aber schlägt ein aus Eisenvitriol und Silbernitrat bestehender sogenannter physikalischer Entwickler an den unbelichteten Stellen metallisches Silber nieder. Auch Gold, Blei und Kupfer geben bei langer Belichtung durch Quecksilberdampf entwickelbare Bilder. Ganz unempfindlich zeigten sich Nickel, Platin, Palladium und Aluminium. Waterhouse vermutet, dass das Licht zuerst molekulare Änderungen der Metalle veranlasse und dass bei sehr langer Belichtung unter Luftzutritt auch eine chemische Veränderung der Metalloberfläche erfolge. Danach dürften diese Erscheinungen, die vielfach an die später zu besprechende Entstehung des photographischen Bildes erinnern, auf der Grenze stehen zwischen d[illegible] physikalischen und chemischen Wirkungen des Lichtes.

Bei dieser Gelegenheit muss noch eine andere Klasse vo[illegible] scheinungen besprochen werden, die von Moser beobac[illegible]

---

1) Eders Jahrbuch 15, 599. Brit. Journ. Phot. 1900, S. 442 u. 4[illegible]
2) Poggendorffs Annal. der Phys. u. Chemie 56, 210.

studiert und von diesem ebenfalls einer Lichtwirkung zugeschrieben wurde.

Legt man auf eine frisch polierte Silberplatte einen Metallstempel, lässt ihn einige Stunden darauf liegen und behaucht alsdann die Platte, so erhält man ein deutliches Abbild des Stempels, indem sich der Hauch überall da kondensiert, wo Metall und Stempel nicht in unmittelbarer Berührung waren. Ebenso kann man das Bild mit Quecksilberdämpfen sichtbar machen. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn Platte und Stempel nicht in unmittelbarer Berührung, sondern in Papierdicke voneinander entfernt sind, sie findet ebensogut statt im Hellen wie im Dunklen und Moser zog daraus den Schluss, dass diese Hauchbilder durch ein unsichtbares Licht erzeugt würden, welches der Stempel ausstrahlt.

Waidele wies jedoch nach, dass nicht das Licht, sondern die Adhäsionsverhältnisse Ursache der Entstehung dieser Bilder sind. So gut wie viele Körper durch Eintauchen in Wasser sich mit einer Wasserschicht umgeben, d. h. nass werden, so umgeben sich dieselben beim Verweilen im lufterfüllten Raume mit einer Schicht verdichteter Luft, sie kondensieren Gase und Dämpfe an ihrer Oberfläche. Diese Gasschicht ist oft nur schwierig zu entfernen, sie erweist sich z. B. als in hohem Grade störend beim Füllen von Barometerröhren, wo die festgehaltene Luft in die Torricellische Leere steigt.

Man kann diese Luftschicht nur durch eifriges Putzen und Polieren oder Erhitzen entfernen. Stellt man nun auf eine rein polierte Platte eine andere nicht polierte, reliefartig ausgeschnittene, z. B. ein Petschaft, so suchen die reinen Stellen der Platte die gegenüber befindlichen Gasteilchen von den ihnen näheren erhabenen Teilen des Reliefs herüberzuziehen. Haucht man nun auf die Metallplatte, so werden die Wasserdämpfe sich an den Stellen, die schon ganz mit Gas umhüllt sind, am wenigsten verdichten, mehr an den noch reinen, und so entsteht dann ein Hauchbild des Stempels. Dass die Erscheinung wirklich auf der Gashülle basiert, beweist der Umstand, dass sie nicht eintritt, wenn beide Körper, Platte und Stempel, rein geputzt sind, ebenso nicht im luftleeren Raume.

Die Lichtmühle. Grosses Aufsehen machte im Jahre 1875 die von Crookes erfundene sogen. Lichtmühle (Radiometer) (Fig. 5). Dieselbe bildet ein horizontales Flügelrad, welches in einem verschlossenen, luftleer gemachten Glasballon auf einem Zapfen sitzt, um den es sich leicht drehen kann. Das Flügelrad trägt Scheiben von Hollundermark oder Glimmer, die auf der einen Seite schwarz, auf der anderen, weiss gefärbt sind. Lässt man Licht auf die schwarze Seite fallen



Fig. 5.

so wird sie abgestossen und das Rad beginnt sich zu drehen. Die Erscheinung ist mehr eine Wärme- als eine Lichtwirkung und noch keineswegs völlig erklärt.

Physikalische Wirkungen der Röntgen-, Becquerel- und Radiumstrahlen. Das Hauptinteresse der gesamten wissenschaftlichen Welt und des gebildeten Laienpublikums wendet sich in den letzten Jahren den Entdeckungen der X-, Becquerel- und Radiumstrahlen zu. Seitdem Röntgen seine unglaublich scheinende Entdeckung der X-Strahlen der staunenden Welt bekannt gegeben, brachte uns jedes Jahr neue ungeahnte Entdeckungen seltsamer Strahlungen. Das waren Tatsachen, die sehr wenig in das schon hübsch gefügte Gebäude der Naturwissenschaften hineinpassten und manch altehrwürdige Theorie und Anschauung, manches Axiom über den Haufen warfen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die genaue Erforschung dieser neuen Gebiete uns den Weg zu einer höheren Erkenntnis bahnen wird. Die Wirkungen dieser Strahlen sind vielfach den Lichtwirkungen ähnlich, so dass man sie anfangs vielfach für eine besondere Art von Licht ansah. Diese Anschauung hat sich aber bereits als unhaltbar erwiesen; die sogenannten Strahlungen bestehen aus einem Strom ausserordentlich schnell bewegter materieller Teilchen, die stark elektrisch geladen sind und als Elektronen oder Korpuskeln bezeichnet werden. Das Gewicht dieser Teilchen kann auf Grund theoretischer Spekulationen zu etwa $^1/_{2000}$ des Gewichts eines Wasserstoffatoms (des leichtesten aller Atome) angenommen werden, die Geschwindigkeit zu etwa $^1/_3$ der Lichtgeschwindigkeit, d. i. ungefähr 10 000 *km* in der Sekunde. Obgleich also danach diese sogenannten Strahlungen mit dem Licht nicht in direktem Zusammenhang stehen, so dürfen doch in einem Handbuch der Photochemie diese Erscheinungen nicht übergangen werden, zumal da die Photographie das wesentlichste Hilfsmittel zur Entdeckung und Erforschung dieses interessanten Gebietes bildet. Es kann allerdings hier nicht unsere Aufgabe sein, einen umfassenden Überblick über das gesamte Gebiet zu geben, wir müssen uns damit begnügen, die wichtigsten Eigenschaften und die physikalischen und chemischen Wirkungen dieser Strahlungen zu besprechen.

Die X-Strahlen wurden im Jahre 1895 von Professor Röntgen in Würzburg entdeckt. Der genannte Forscher liess die elektrischen Entladungen eines Ruhmkorffschen Induktoriums durch eine stark evakuierte Crookessche Röhre schlagen. die die sogenannten Kathodenstrahlen, ein an der negativen Elektrode auftretendes Leuchten, deutlich zeigte. Die Röhre war mit schwarzem Papier bedeckt, das Zimmer völlig verdunkelt. Röntgen beobachtete nun, dass ein in der Nähe der Röhre stehender, mit Baryumplatincyanür bestrichener Papierschirm bei jeder Entladung des Induktoriums lebhaft aufleuchtete. Verschiedene undurchsichtige Körper, die zwischen die Röhre und den Schirm gehalten wurden, beeinträchtigten die Erscheinung nicht im geringsten, nur Metalle waren imstande, die neuen Strahlen aufzuhalten. Die X-Strahlen wirken ebenso wie die später zu erwähnenden Becquerel- und Radiumstrahlen stark auf die photographischen Platten, so dass es gelingt, mit Hilfe derselben, dank ihrem Durchdringungsvermögen, Photogramme von Dingen zu erhalten, die der Photographie und unserem Auge sonst völlig unzugänglich sind. Wer hätte nicht die Bilder von Skeletten einer lebenden Hand oder eines Fusses, eines Tieres, von in einem Portemonnaie eingeschlossenen Geldstücken u. dgl. gesehen.

In Meyers Jahrbuch der Chemie 1896, S. 509 finden sich quantitative Angaben über die Durchlässigkeit verschiedener Körper gegenüber den Röntgenstrahlen von Batelli und Garbarno. Die Durchlässigkeit des Wassers ist = 1 gesetzt.

Substanzen	Durchlässigkeit	Substanzen	Durchlässigkeit
Tannenholz	2,21	Magnesium	0,50
Nussholz	1,50	Koks	0,48
Paraffin	1,12	Schwefel	0,47
Kautschuk	1,10	Aluminium	0,38
Karton	0,80	Glas	0,34
Ebonit	0,80	Kreide	0,33
Wolltuch	0,76	Antimon	0,126
Celluloid	0,76	Zinn	0,118
Seide	0,74	Zink	0,116
Baumwolle	0,70	Eisen	0,101
Zucker	0,60	Nickel	0,095
Knochen	0,56	Messing	0,093

Substanzen	Durchlässigkeit	Substanzen	Durchlässigkeit
Kupfer	0,084	Alkohol.	1,22
Wismut.	0,075	Olivenöl	1,12
Silber.	0,020	Benzol	1,00
Blei	0,055	Wasser	1,00
Palladium	0,053	Salzsäure	0,86
Quecksilber	0,044	Glyzerin	0,76
Gold	0,030	Schwefelkohlenstoff . . .	0,74
Platin	0,020	Salpetersäure	0,70
Äther	1,37	Chloroform	0,60
Petroleum	1,28	Schwefelsäure	0,50

Die Entdeckung der X-Strahlen gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, auch auf anderem Wege Strahlen zu erzeugen, die undurchsichtige Körper zu durchdringen vermöchten. Man prüfte zunächst die phosphoreszierenden Stoffe und fand, dass von diesen nach vorausgegangener Belichtung ausser den sichtbaren auch solche Strahlen ausgehen, die durch undurchsichtige Körper hindurch die photographische Platte zu schwärzen vermögen. Becquerel beobachtete nun, dass die schön fluoreszierenden Uransalze auch dann unsichtbare, dünne Metallblätter durchdringende Strahlen aussenden, wenn sie monatelang im Dunkeln aufbewahrt wurden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen ergab sich, dass diese Strahlen allen Uranverbindungen, den Uranerzen und dem Uranmetall eigentümlich sind. Man forschte eifrig weiter nach solchen „aktiven“ Substanzen, und Herr und Frau Curie fanden bald in dem Uranpecherz ein neues, dem Baryum ähnliches Element, dessen Verbindungen sich viel tausendmal stärker aktiv zeigten als das von Becquerel untersuchte Uran. Es gelang Frau Curie, durch die Analyse des Chlorides das Atomgewicht des neuen, Radium genannten Elements zu etwa 225 zu bestimmen. Die Radiumpräparate, die heute bereits einen allerdings sehr kostbaren Handelsartikel bilden, senden fortwärend, selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft, den X-Strahlen ähnliche Emanationen aus. Phosphoreszierende Körper werden durch die Radiumstrahlen ähnlich wie durch die X-Strahlen erregt und bieten so ein Mittel, die Radiumstrahlen in für unser Auge wahrnehmbares Licht zu verwandeln. Bringt man ein geladenes Goldblättchen-Elektroskop in die

Nähe eines radiumhaltigen Präparates, so fallen die Blättchen zusammen, weil durch die Radiumstrahlen die Leitfähigkeit der Luft ausserordentlich erhöht wird. Auf die chemischen Wirkungen dieser Strahlungen, die denen des Lichts häufig sehr ähnlich sind, kommen wir später zurück.

Zweites Kapitel.

Photochemie oder Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes.

Während die physikalischen Wirkungen des Lichtes nicht eben jedem Auge klar zutage liegen, sehen wir die chemischen Wirkungen des Lichtes sich hundertfach im gewöhnlichen Leben in augenfälliger Weise äussern. Jedermann kennt das Verbleichen und Verschiessen vieler farbiger Kleiderstoffe im Lichte und dass dies eine Wirkung des Lichtes ist, geht am eklatantesten daraus hervor, dass die dem Lichte weniger exponierten Falten nicht verbleichen. Die bleichende Wirkung des Lichtes wird auch in der Technik benutzt zur Leinwandbleiche und Wachsbleiche. Auch Öl wird durch das Licht gebleicht.

Weniger bekannt dürfte es sein, dass selbst feste Mineralien verschiessen und verbleichen. Der Chrysopras leidet im Lichte. Rote Hyazinthen werden bräunlich, und die bräunlichen sibirischen Topase werden blassgelb.

Andere Massen färben sich dagegen im Lichte dunkler, so z. B. Mahagoniholz, Kienholz. Letzteres zeigt nicht selten nach Jahren Kopien darauf geklebter Papierbilder. Ja selbst gewöhnliches weisses Papier färbt sich im Lichte mit der Zeit gelb, wie man an eingerahmten Kupferstichen, Kartons usw. öfter sehen kann. Das Gelbwerden mancher Photographien, das man sonst gewöhnlich schlechtem Auswaschen zuschreibt, hat oft darin seinen Grund. Es gibt Photographien, bei welchen der Karton, auf den sie gezogen sind, mit der Zeit gelb wird, während das Bild selbst weiss bleibt (s. u.).

Es sind dies Beispiele von chemischen Veränderungen, die freilich noch nicht so gründlich studiert sind, dass man sie in Formeln ausdrücken könnte. Besser Bescheid wissen wir mit einer Reihe von Lichtwirkungen auf Elemente und chemische Verbindungen und diese sollen im folgenden spezieller beschrieben werden.

Erster Abschnitt.

Wirkung des Lichtes auf Nichtmetalle und deren Verbindungen.

I. Wirkung des Lichtes auf anorganische Körper.

a) Bildung allotroper Modifikationen und von Verbindungen im Licht.

Schon auf Elemente kann das Licht modifizierend einwirken. Die Elemente, d. h. die einfachen, chemisch unzerlegbaren Körper, sind imstande unter gewissen Umständen mit ganz verschiedenen Eigenschaften aufzutreten. Man nennt diese Abarten desselben Elementes allotrope Modifikationen.

Phosphor. Das bekannteste Beispiel der Art bietet der Phosphor, der gewöhnlich als eine gelbe, rauchende, riechende, leicht schmelzbare, leicht entzündliche, in Schwefelkohlenstoff lösliche, giftige Substanz auftritt, durch Erhitzung in verschlossenen Gefässen aber sich in eine rote, schwerer schmelzbare, schwerer entzündliche, unlösliche, nicht giftige Masse verwandelt. Der gelbe Phosphor findet sich in den gewöhnlichen Schwefelhölzchen, der rote in den Reibflächen der schwedischen Streichhölzchen. Diese Umwandlung des gelben Phosphors in roten wird ebensogut durch Licht als durch Wärme bewirkt Selbst Auflösungen des Phosphors in ätherischen Ölen oder Schwefelkohlenstoff werden durch das Licht zersetzt, indem sich unlöslicher roter Phosphor ausscheidet. Die photochemische Veränderung des Phosphors wurde bereits 1800 durch Boeckmann erkannt. Am stärksten wirken die ultravioletten Strahlen.

Arsen. Schon seit dem Jahre 1867 war eine gelbe Modifikation des Elements Arsen bekannt, die entsteht, wenn man die Dämpfe des gewöhnlichen schwarzen Arsens rasch abkühlt. Die Herstellung der gelben Modifikation war jedoch wegen ihrer grossen Unbeständigkeit sehr schwierig. Es gelang kürzlich A. Stock und Siebert (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 4572) das gelbe Arsen in etwas reichlicherer Menge zu erhalten, indem sie gewöhnliches schwarzes Arsen im Vakuum verdampften und den Dampf mittels flüssiger Luft schnell kondensierten. Die Darstellung des Präparates muss bei rotem Licht vorgenommen werden, da die chemisch wirksamen Strahlen, auch die eines Auerbrenners oder einer elektrischen Glühlampe, schon nach wenigen Sekunden selbst bei der Temperatur der flüssigen L eine Dunkelfärbung des gelben Arsens verursachen. Noch schne

wirkt natürlich das Sonnenlicht. Eine Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff scheidet am Licht gewöhnliches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Arsen ab.

Die Umwandlung der gelben in die schwarze Modifikatton wird auch durch Wärme bewirkt.

Ozon. Ein anderes Beispiel der durch das Licht bewirkten Modifikation eines Elementes ist die Bildung des Ozons aus dem Sauerstoff der Luft. Schüttelt man Terpentinöl mit Sauerstoff bei Einwirkung des Lichtes, so wird der Sauerstoff ozonisiert, d. h. in eine riechende, stark oxydierend wirkende Modifikation verwandelt. Eine Mischung von 3 Teilen Alkohol mit 1 Teil Terpentinöl gibt im Licht geschüttelt eine Flüssigkeit, die vermöge ihres Ozongehaltes kräftig bleichend wirkt und Jod aus Jodkalium frei macht. Es ist wahrscheinlich dass solche Ozonisierungen unter Einfluss des Lichtes auch bei Gegenwart anderer oxydierbarer organischer Körper vor sich gehen. Z. B. bei dem Bleichprozess (s. u.). Nach Untersuchungen Schönes ist in der Atmosphäre Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 enthalten, und die Menge desselben steigt mit der Sonnenhöhe (Naturforscher 1875, S. 58). Nach Boettcher bildet sich durch Wirkung des Lichtes auf Terpentinöl bei Gegenwart von Sauerstoff ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd. Auch Schöne erklärt, dass die Bildung des letzteren in sehr vielen Fällen vorliegt, wo man bisher eine Ozonbildung annahm. Nach Ilosvay ist jedoch in der Luft weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden und rühren darauf bezogene Reaktionen von salpetriger Säure her (Berichte deutsch. chem. Ges. XXII, Rep. S. 796). Bemerkenswert ist, dass nach Downes und Blunt Wasserstoffsuperoxyd langsam durch das Licht zersetzt wird (Naturf. 20, 251).

Wirkung von Licht auf feuchten Sauerstoff, von A. Richardson Der Verf. findet, dass die Gegenwart von flüssigem Wasser die Oxydation vieler Substanzen unter dem gemeinsamen Einflusse von Sonnenlicht und Sauerstoff sehr begünstigt. Ist dagegen das Wasser als Dampf zugegen, so ist die Zersetzung ausserordentlich langsam und in einigen Fällen tritt sie gar nicht ein. Wasserstoffperoxyd entsteht, wenn Wasser, welches reinen Äther enthält, in einer Atmosphäre von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt wird; beim Schütteln des Äthers mit Kaliumbichromatlösung färbt sich derselbe sofort blau. Eine ausgedehnte Versuchsreihe ergab folgende Tatsachen: 1. Der Betrag des gebildeten Wasserstoffperoxydes hängt ab von dem Mengenverhältnisse des Äthers und Wassers. 2. Wird ein Gemisch von Wasserdampf, Ätherdampf und Sauerstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht kein Superoxyd. 3. Superoxyd entsteht nicht, wenn Wasser und Äther in einer Kohlensäureatmosphäre dem Lichte ausgesetzt werden. 4. Ein Gemisch von Wasser, Äther und Sauerstoff, zu welchem das Licht nicht zutreten konnte, macht aus Jodkalium kein Jod frei. — Wurde reines, mit reiner Schwefelsäure

angesäuertes Wasser dem Lichte ausgesetzt, so fand sich Wasserstoffperoxyd in Lösung; dasselbe wurde mittels Permanganat bestimmt. Wasser, auf welches Strahlen von geringer Brechbarkeit einwirkten, gab kein Superoxyd. Wurde Wasser, welches Superoxyd enthielt, nachdem es dem Sonnenlichte ausgesetzt war, ins Dunkle gestellt, so war es nach einiger Zeit frei von Superoxyd. Sobald man es wieder dem Sonnenlichte aussetzte, entstand auch wieder Superoxyd. Dieser Prozess kann unbegrenzt oft wiederholt werden. Aus diesen und anderen Versuchen glaubt Verfasser folgern zu sollen, dass die Oxydation von Stoffen unter dem Einflusse des Lichtes in vielen Fällen eine Oxydation von Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd in sich schliesst, und dass die Oxydation der Verbindung das Resultat einer sekundären Reaktion zwischen ihr und dem Superoxyd ist. — Prof. Ramsay lenkte die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass bei Gegenwart einer Substanz, welche das Wasserstoffperoxyd zu zersetzen vermag, letzteres entstehen kann, um unmittelbar darauf wieder zersetzt zu werden. Dies sei wahrscheinlich bei der sogenannten Selbstreinigung von Flüssen der Fall. Es könne sehr wohl sein, dass die fortwährende Bildung und Zersetzung von Wasserstoffperoxyd die wirkliche Ursache der Oxydation organischer Stoffe in Wässern ist.

Verhalten der Halogene. Eigentümlich ist das Verhalten der drei Halogene Chlor, Brom und Jod gegen andere Elemente oder Verbindungen bei Einfluss des Lichtes. Diese drei Körper zeigen nämlich eine auffällige Neigung, unter Einfluss des Lichtes entweder Verbindungen einzugehen oder sich aus ihren Verbindungen auszuscheiden. Am lichtempfindlichsten unter diesen ist sowohl in seinen Verbindungen als in den von ihm bewirkten Zersetzungen das Chlor.

Die Mischung desselben mit Wasserstoff explodiert nach Gay-Lussac und Thénard (1809) im Sonnenlicht unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure (H Cl). Bei diffusem Lichte geht die Verbindung nur langsam vor sich. Unter rotem, gelbem und grünem Glase erfolgt sie nicht (Seebeck), dagegen wohl unter violettem und blauem.

Bunsens Chlor-Knallgasphotometer. Bunsen und Roscoe haben die Mischung von Chlorgas und Wasserstoffgas oder, wie sie es nennen, Chlorknallgas nach dem Vorschlag des älteren Draper zur Bestimmung der Intensität der chemischen Wirkung des Lichtes angewendet. Sie lassen das zu messende Licht eine bestimmte Zeit auf ein graduiertes mit Chlorknallgas und Wasser gefülltes Gefäss wirken. Es bildet sich Salzsäure, die vom Wasser absorbiert wird. Aus der Menge des verschwundenen Gases machen sie einen Schluss auf die Stärke der chemischen Wirkung der Lichtquelle.

Aber so einfach die Sache erscheint, so schwierig is[illegible] Tat. Die geringste Beimischung fremden Gases

sultat, ein Überschuss an Chlor oder Wasserstoff ebenfalls. Bunsen und Roscoe entwickelten aus Chlorwasserstoffsäure mittels einer elektrischen Batterie das Chlorknallgas und leiteten dieses in ein bauchiges Gefäss *a* (Fig. 6) mit sehr enger, langer, graduierter Röhre *b*, die am anderen Ende ein weites, mit Wasser gefülltes Gefäss *c* trug. Die Röhre *b* war so graduiert, dass jeder Skalenteil ein bestimmter Bruchteil von dem Rauminhalt des Gefässes *a* war. Letzteres selbst war zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dieser mit Wasser gefüllte untere Teil geschwärzt. Ein Hahn *h* diente zur Abschliessung des Ganzen von dem Entwicklungsgefäss des Chlorknallgases.



Fig. 6.

Der Apparat stand in einem dunklen Zimmer, in das durch Fensterladen Licht gelassen werden konnte.

Metallschirme schützen denselben vor der strahlenden Wärme des Beobachters, ein Wassergefäss vor der der Lichtquelle.

Lässt man auf dieses „Insolationsgefäss" ein chemisch schwachwirkendes Licht, z. B. Gaslicht, wirken, das in einer gemessenen Entfernung aufgestellt ist, so sieht man anfangs keine Wirkung, nach einigen Minuten beginnt sie aber. Es bildet sich Salzsäure; diese wird vom Wasser in *a* absorbiert, infolgedessen tritt eine Volumenverminderung des Gases ein, und das Wasser aus *c* tritt in die Röhre *b*. Aus dem Stande des Wassers in dieser Röhre kann man diese Volumenverminderung ablesen. Die Abnahme des Volumens wächst mit der Dauer der Bestrahlung und steigt bis zu einem konstant bleibenden Maximum (s. u. Pringsheims Untersuchungen). Je intensiver das Licht ist, in desto kürzerer Zeit tritt dieses Maximum ein. Man muss bei der Beobachtung erst das Maximum eintreten lassen, dann die Skalenteile ablesen, um welche das Wasser in einer Minute in der Röhre *b* steigt. Die Anzahl derselben gibt ein Mass für die chemische Wirkung, welche die bewusste Lichtquelle in einer Minute ausübt. Diese Messmethode erfordert zahlreiche Vorsichtsmassregeln und Korrektionen, sodass sie ... äusserst subtilen Händen genügende Resultate gibt. (Siehe

Poggendorffs Annalen, Band 100, S. 43 und 481; Band 101, S. 235 und Band 108, S. 200.)

Zur Vergleichung der chemischen Wirkung der verschiedenen Lichtquellen bedient sich Bunsen einer Normalflamme von Kohlenoxydgas, die aus einem Platinbrenner von 7 *mm* Öffnung ausströmt, und in der Sekunde 5 *ccm* Gas verbraucht. Die Wirkung einer solchen Flamme in 1 *mm* Entfernung nahm er als die chemische Lichteinheit und 10 000 solcher Einheiten als einen chemischen Lichtgrad an. So fand er z. B., dass eine Steinkohlengasflamme chemisch doppelt so stark wirkte (bei gleichem Gasverbrauch), als die Kohlenoxydflamme, optisch (in bezug auf die gewöhnliche Leuchtkraft) dagegen 160 mal so stark. So ungeheuer verschieden sind die Verhältnisse der chemischen und optischen Leuchtkraft bei verschiedenen Lichtquellen. Anders ist es aber bei einer und derselben Lichtquelle. Hier bleibt, wie Bunsen konstatierte, die optische Leuchtkraft der chemischen proportional, und dadurch wird es möglich, letztere mit Hilfe der ersteren zu berechnen, wenn für eine einzige optische Lichtstärke die zugehörige chemische Intensität gemessen ist. Die so erhaltenen Resultate gelten freilich nur für die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas; da dieses aber keineswegs für alle Strahlen chemisch empfindlich ist, so sind daraus gezogene Schlüsse nur für Körper von ähnlicher Empfindlichkeit gültig.

Wirkung des Wassers auf die Explosionsfähigkeit des Chlorknallgases. Pringsheim machte die interessante Beobachtung, dass vollkommen oder fast vollkommen trockenes Chlorknallgas im Licht nicht explodiert, dass also Gegenwart von Feuchtigkeit notwendig ist.

Dr. E. Pringsheim sagt (Verhandl. d. physik. Gesellsch. 1887, 5. 6. 7):

„Bei der chemischen Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas sind drei Phasen zu unterscheiden. In der ersten Phase findet keine Salzsäurebildung statt, es ist keine Veränderung des Gases zu beobachten; in der zweiten Phase tritt zunächst eine geringe Salzsäurebildung auf, die mit der Zeit allmählich bis zu einem Maximum zunimmt; die dritte Phase ist durch einen stationären Zustand charakterisiert, wobei in jeder Zeiteinheit die gleiche Menge Salzsäure gebildet wird. Die Erscheinungen der ersten und zweiten Phase fassen die Herren Bunsen und Roscoe in dem Namen „Photochemische Induktion“[1]) zusammen. Zunächst nimmt die erste Phase unsere Aufmerksamkeit in A[illegible]

1) Diese Erscheinungen sind auch für die Photographie Interesse, da etwas Ähnliches, wie wir später sehen wer[illegible] Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber beobachtet wird.

spruch. Obwohl dabei keine Salzsäurebildung zu beobachten ist, muss doch während dieser Zeit eine Veränderung mit dem Gase vorgehen, da dasselbe während dieser Periode die vorher nicht besessene Fähigkeit erwirbt, bei fortgesetzter Betrahlung Salzsäure zu bilden."

„Pringsheim beobachtete nun, dass, wenn man bei einem Chlorknallgasphotometer eine intensive, aber kurz dauernde Bestrahlung, am besten den Entladungsfunken einer Leydener Batterie benutzt, sich zunächst eine plötzlich auftretende und ebenso plötzlich verschwindende Volumenvermehrung des Gases zeigt, auch wenn dasselbe während der ganzen momentanen Dauer der Bestrahlung in der ersten Induktionsphase bleibt, also auch wenn durch das Licht keine messbare Salzsäuremenge gebildet wird. Wiederholt man denselben Versuch, nachdem man das Gas vorher durch das Licht einer Petroleumlampe oder einer Anzahl aufeinander folgender elektrischer Funken induziert hat, so zeigt sich die plötzliche und schnell vorübergehende Volumenvermehrung in genau demselben Masse, obwohl derselbe Funke, welcher vorher keine Salzsäure zu bilden imstande war, in diesem Falle eine erhebliche Salzsäuremenge hervorbringt. Daher ist die Endstellung des Wasserindex, welche bei dem ersten Versuche dieselbe ist, wie die Anfangsstellung, bei diesem zweiten Versuche eine andere, eine Volumenverringerung des Gases anzeigende. Dadurch ist bewiesen, dass die vorübergehende Volumenvermehrung unabhängig von der Menge der gebildeten Salzsäure, also unabhängig von dem Stande der Induktion ist, mithin nicht zurückgeführt werden kann auf die bei der Salzsäurebildung frei werdende Wärme. Auch eine direkte Erwärmung des Gases durch Absorption des wirkenden Lichtes kann nicht zur Erklärung dieser Erscheinung herangezogen werden, da die geringste Beimengung von atmosphärischer Luft, welche das Gas photochemisch unempfindlich macht, auch das Zustandekommen dieser plötzlichen Volumenvermehrung verhindert. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dass unsere Erscheinung hervorgebracht wird durch eine Vermehrung der Moleküle des Gases, d. h. durch eine chemische Veränderung des Gasgemisches. Da diese Volumenvermehrung aber sofort wieder verschwindet, so haben wir es zu tun mit der Dissoziation von bestehenden Molekülen, welche der Bildung neuer Moleküle unmittelbar vorhergeht, und, soviel ich weiss, ist dies der einzige Fall, wo man diese als Vorbedingung der chemischen Umsetzung theoretisch vorausgesetzte Dissoziation tatsächlich beobachten kann.

Nach der Bestrahlung bleibt die Induktion des Gases bestehen, das Volumen aber geht auf das ursprüngliche Mass zurück, also muss die chemische Veränderung darin bestehen, dass sich die ursprünglichen Moleküle teilweise dissoziieren, aber nachher zu derselben Anzahl von Molekülen zusammentreten wie vorher. Fasst man nun das Chlorknallgas nach der gewöhnlichen Annahme als ein Gemenge von Cl_2 und H_2 auf, so ist zwischen diesen Atomen keine andere chemische Umsetzung von unverändertem Volumen möglich, als die Bildung von H Cl, welches aber bei unserer Versuchsanordnung vom Wasser absorbiert wird, also dennoch eine Volumenverringerung verursachen würde. Nun haben wir es aber tatsächlich nicht mit einem Gemische von trockenem Cl und H zu tun, sondern diese Mischung steht über Wasser und enthält also eine Anzahl von Wasserdampfmolekülen. Da aus der Vereinigung von H und Cl keine chemische Verbindung hervorgehen kann, welche imstande

wäre, die Erscheinungen der Induktion zu erklären, so müssen wir zusehen, ob nicht eine Zwischenverbindung von H_2O mit Cl oder H auftritt, welche die Induktionsvorgänge verursacht. Zunächst zeigt es sich, dass die Anzahl der in dem Chlorknallgas enthaltenen Wassermoleküle einen grossen Einfluss auf die photochemischen Erscheinungen ausübt. Benutzt man in unserem Apparate statt des Chlorwassers Salzsäure von hoher Konzentration, über der die Spannung des Wasserdampfes bedeutend kleiner ist, als über Wasser, so wird die Lichtempfindlichkeit des Gases etwa auf den 50. Teil reduziert und die plötzliche Volumenvermehrung wird so gering, dass sie sich der Beobachtung entzieht. Trocknet man Chlorknallgas durch lange Röhren von Phosphorsäureanhydrid, so findet auch im schärfsten Sonnenlichte keine Explosion statt, sondern es vollzieht sich nur unter schwacher Lichterscheinung eine schnelle Umsetzung des Gases in Salzsäure. Man kann daher als Knallgas nicht mehr ein Gemenge von H und Cl zu gleichen Teilen bezeichnen, sondern muss diesen Namen einem Gemenge von H, Cl und Wasserdampf beilegen. Wenn es auch noch nicht gelungen ist, das Gas durch vollständiges Trocknen absolut unempfindlich für das Licht zu machen, so zeigt sich doch ein so starker Einfluss des beigemengten Wasserdampfes, dass die allergrösste Wahrscheinlichkeit für die Annahme besteht, dass sich zunächst unter dem Einflusse des Lichtes mit Hilfe des Wasserdampfes eine Zwischensubstanz bildet, aus welcher erst dann die Salzsäure hervorgeht. Wir haben es also mit einem Gleichgewichtszustande zwischen mindestens fünf Stoffen zu tun: Cl, H, H_2O, der Zwischensubstanz und HCl. Zunächst wird (in der ersten Induktionsphase) nur die Zwischensubstanz gebildet; wenn eine genügende Menge derselben vorhanden ist, wird infolge der Massenwirkung auch HCl auftreten zunächst in wachsendem Masse, da in jedem Zeitmomente mehr von der Zwischensubstanz durch das Licht gebildet, als bei der Umsetzung in HCl zerstört wird (zweite Induktionsphase); und endlich wird sich ein stationärer Zustand einstellen, wo in jedem Momente ebensoviel von der Zwischensubstanz dazu verbraucht wird, um HCl zu bilden, als durch die Lichtwirkung entsteht (dritte Phase). Über die Natur dieser Zwischensubstanz lässt sich eine beschränkte Zahl von Hypothesen aufstellen; es wird Sache der weiteren experimentellen Untersuchung sein, zwischen denselben eine Entscheidung zu treffen."

Photochemische Extinktion. Lässt man auf Chlorknallgas Licht einwirken, welches schon eine Schicht dieses Gases passiert hat, so wirkt dasselbe merklich schwächer, als wenn es eine entsprechende Schicht von Chlor durchstrahlt und dadurch natürlich die gleiche optische Absorption erlitten hat. In ersterem Falle musste das Licht beim Durchgange durch das Chlorknallgas chemische Arbeit leisten, in letzterem nicht. Diese Erscheinung wurde von Bunsen und Roscoe photochemische Extinktion genannt.

Bei −120° tritt auch im Sonnenlichte keine Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ein.

Chlorwasser. Das Vereinigungsbestreben des Chlors mit Wasserstoff im Lichte tritt noch bei anderen Phänomenen in auffallender Weise zutage.

Chlorwasser wird im Licht zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff scheidet sich aus.

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Die Lichtempfindlichkeit des Chlorwassers entdeckte Berthollet 1785. Darauf gründete Saussure das erste chemische Photometer 1790.

Klimenko und Pekatores stellten eingehende Versuche über die photochemische Zersetzung des Chlorwassers an[1]) und fanden folgendes:

1. Durch längere Einwirkung des Lichtes wird Chlorwasser vollständig zersetzt.
2. Die Zersetzung wird durch die Gegenwart von Salzsäure oder löslichen Chloriden verzögert, und zwar um so mehr, je grösser das Atomgewicht des in den Chloriden enthaltenen Metalles ist.
3. Die Zersetzung geht in verdünnten Lösungen relativ rascher als in konzentrierten vor sich.

Auch anderen Körpern gegenüber zeigt Chlor unter Einfluss des Lichtes ein energisches Vereinigungsbestreben. So vereinigt sich Chlor mit Kohlenoxydgas zu Phosgengas ($CO\,Cl_2$), [2]) und mit schwefliger Säure zu Chlorschwefelsäure ($SO_2\,Cl_2$).

Brom und Jod. Brom und Wasserstoff und Jod und Wasserstoff vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Licht Beim Siedepunkt des o-Toluidins (196°) bildet sich jedoch im Sonnenlichte HBr aus Brom- und Wasserstoff. (Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 363.)

Aus Bromwasser entsteht nach Löwig beim Belichten Bromwasserstoffsäure; diese Reaktion verläuft aber langsamer und weniger glatt als die analoge Bildung von Salzsäure aus Chlorwasser. Durch die Gegenwart von Zitronen- oder Weinsäure werden diese Reaktionen beschleunigt.

Oxydation von Arsen unter dem Einfluss des Lichts. Panzer beobachtete (Chem. Centralblatt 1903, 821), dass metallisches Arsen durch feuchten Sauerstoff am Lichte zu As_2O_3 oxydiert wird. In Glasröhren erzeugte Arsenspiegel verschwanden im Licht nach wenigen Tagen, während im Dunkeln aufbewahrte auch nach einem Jahre noch keine merkliche Veränderung zeigten.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1889, Ref. S. 219.
[2]) [illegible]res über diesen Prozess siehe Z. f. phys. Chem. 42, 257.

b) Zersetzungen durch das Licht.

Während das Licht die Verwandtschaft gewisser Körper zueinander bedeutend erhöht, dient in anderen Fällen die in Form von Licht zugeführte Energie dazu, chemische Verbindungen zu zersetzen. Die Fälle, in denen das Licht vereinigend oder zersetzend wirkt, lassen sich natürlich nicht immer genau trennen. So könnte man z. B. die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser auch als eine Zersetzung auffassen, weil das Wasser dabei zerlegt wird.

Die Verwandtschaft des Chlors zu verschiedenen Metallen wird im Lichte so weit vermindert, dass eine Trennung stattfindet. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Noch verschiedene andere Verbindungen zeigen die Eigentümlichkeit des Zerfallens im Lichte. Jodwasserstoff zersetzt sich nach Lemoine ohne Gegenwart von Sauerstoff in verschlossenen Röhren unter Einfluss der stark brechbaren Strahlen unter Ausscheidung von Jod. In einem Monat Belichtungszeit wurden 80 pCt. des Gases zersetzt. (Beiblätter Ann. d. Ph. 1878, S. 510.) Pinnow stellte fest[1], dass bei diesem wie bei anderen photochemischen Prozessen nur ein sehr geringer Bruchteil der zugeführten Lichtenergie für die chemische Arbeit verbraucht wird. Konzentrierteste Salpetersäure zerfällt im Licht in Untersalpetersäure und Sauerstoff. (Scheele).

Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, wie bereits oben kurz erwähnt wurde (Seite 31) am Lichte in H_2O und O. Kistiakowski fand, dass diese Zersetzung durch gelbes oder rotes Blutlaugensalz stark beschleunigt wird. Nach kurzer Insolation beobachtet man eine auch im Dunkeln fortdauernde maximale Reaktionsbeschleunigung durch die genannten Körper. Kistiakowski nimmt an, dass am Lichte ein Katalysator entsteht, der auch im Dunkeln noch wirksam fortbestehen bleibt. (Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 438.)

Bakeland erkannte die Oxydation der Chlorwasserstoffsäure unter dem Einflusse des Lichtes. Reine wässerige Salzsäurelösungen werden, wenn sie längere Zeit in unvollständig verschlossenen Gefässen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt sind, gelblich und entwickeln allmählich einen deutlich wahrnembaren Chlorgeruch.[2])

Danach wäre also die Entstehung von H Cl aus Cl und H unter dem Einflusse des Lichtes eine bis zum gewissen Grade u[illegible]

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 2528.

2) Bull. de l'acad. royale de Belgique 1886.

bare Reaktion. Die Beobachtung Bakelands, dass auch reine trockene gasförmige Salzsäure am Lichte teilweise in Cl und H zerfällt, hält Verfasser für sehr unwahrscheinlich.

Schwefelwasserstoffwasser oxydiert sich am Lichte unter Abscheidung von Schwefel. Wässerige schweflige Säure wird bei Luftabschluss vom Sonnenlichte allmählich zu Schwefelsäure oxydiert, dabei wird ein Teil der schwefligen Säure reduziert und scheidet Schwefel ab. Auch selenige Säure zersetzt sich am Lichte.

Nach Sidot (Chem. Centr.-Bl. 1875, 610) zersetzt sich Schwefelkohlenstoff CS_2 im Lichte und scheidet in grosser Masse eine braune Substanz CS ab, Schwefel bleibt in Lösung:

$$CS_2 = CS + S.$$

Der Einfach-Schwefelkohlenstoff ist ein kastanienrotes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl und Benzin, schwer löslich in Äther und CS_2, NO_3H löst ihn beim Kochen; H_2SO_4 und HCl sind ohne Wirkung, siedende Kalilauge löst ihn als schwarzbraune Flüssigkeit, aus welcher er durch Säure wieder abgeschieden wird.

Später berichtete Berthelot über die Einwirkung des Lichts auf ein gasförmiges Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff. Er fand als Produkte der Reaktion Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, ein festes polymeres Kohlenoxysulfid, freien Schwefel und Spuren von Schwefelsäure.

Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 zerfällt ebenfalls im Lichte in festen Phosphorwasserstoff P_4H_2 und gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3. ($5\,P_2H_4 = 6\,PH_3 + P_4H_2$.)

Nach Liesegang[1]) färben sich konzentrierte wässrige Lösungen von Rhodaniden, wie Rhodanammonium oder- aluminium, am Sonnenlicht schon nach einer Minute intensiv rot. Wird die Flüssigkeit dann ins Dunkle zurückgebracht, so wird sie in zwei Minuten wieder farblos. Der Versuch kann mit derselben Flüssigkeit beliebig oft wiederholt werden. Die Ursache der Färbung kann nicht auf einen Gehalt an Eisensalzen zurückgeführt werden, da in diesem Falle die Farbenveränderung durch das Licht gerade umgekehrt sein würde.

Chlorstickstoff, ein höchst explosiver Körper, ist ausserordentlich lichtempfindlich. Seine Auflösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, die sich im Dunkeln wochenlang unverändert halten, zerfallen im Sonnenlichte sehr schnell. Die ätherische Lösung ist noch lichtempfindlicher als

---

[1]) Eders Jahrbuch 8,49.

die genannten; selbst bei bedecktem Himmel kann sich das Zersetzen des Chlorstickstoffs bis zum Sieden der Flüssigkeit steigern.[1])

In ähnlicher Weise zerfällt Jodstickstoff am Lichte unter Freiwerden von Jod.

II. Wirkung des Lichtes auf organische Körper.

Unter organischen Substanzen versteht man die zumeist dem Tier- und Pflanzenreich entstammenden Kohlenstoffverbindungen und ihre Zersetzungsprodukte, z. B. Pflanzenfaser, Zucker, Eiweiss, Alkohol, Äther, Zitronensäure, Oxalsäure usw. usw. Die Zahl dieser Körper ist Legion, und nur unvollständig ist ihr Verhalten im Licht studiert; sie spielen in der Photographie vielfach nur die Rolle eines Reduktionsmittels, bzw. eines chemischen oder optischen „Sensibilisators“, welcher, wie wir weiter unten sehen werden, die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes auf Metallsalze bedingt oder wesentlich unterstützt. Gewisse Substanzen, wie Eisenchlorid, Chromate, Uransalze, zersetzen sich im Licht nur bei Gegenwart organischer Substanzen, die sich mit dem freiwerdenden Sauerstoff, bzw. freiwerdenden Chlor verbinden. Silbersalze wie Chlorsilber zersetzen sich bei Gegenwart organischer Körper viel energischer als für sich allein.

In diesem Kapitel haben wir es zunächt nur mit der Lichtempfindlichkeit organischer Körper an sich zu tun.

Schon oben haben wir auf einzelne Fälle der Art aufmerksam gemacht, so das Verbleichen und Verschiessen vieler Farbstoffe im Licht, das neuerdings für die Farbenphotographie wichtig geworden ist, und in der Leinwandbleiche und Wachsbleiche eine grosse Rolle spielt. Diese beiden letzteren Industriezweige sind zweifellos die ersten, welche auf den chemischen Wirkungen des Lichtes basieren, sie sind bereits viele Jahrtausende alt. Wahrscheinlich geht bei diesem Prozess eine Ozonisierung des Sauerstoffs und Oxydation der betreffenden gefärbten Körper vor sich. (S. u.)

a) Photopolymerisation.

Wie das Licht eine Umwandlung der Elemente in allotrope Modifikationen veranlasst, so bewirkt es auch die Verwandlung ein[illegible] Reihe organischen Substanzen in polymere Verbindungen, d. h. K[illegible] die bei gleicher empirischer Zusammensetzung ein n mal [illegible] Molekül besitzen als die Muttersubstanz und meist in

1) Hentschel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 189[illegible]

verwandelt werden können. Man nennt diese Erscheinung Photopolymerisation. Folgende Körper unterliegen beispielsweise gedachter Veränderung im Licht:

Vinylbromid C_2H_3Br
Acetylen C_2H_2
Anthracen $C_{14}H_{10}$
Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$
Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH_2 CO_2H$.

Ferner ist nach Kaiser hierher zu rechnen die Verwandlung des Asphalts im Licht.

Vinylbromid C_2H_3Br (= Monobromaethylen) wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation um, die fest und amorph ist und sich in Wasser, Alkohol und Äther nicht löst.[1]) Bei der Photopolymerisation ist nach Loof Wasser, Luft und Kohlensäure ohne Einfluss. Schwefelsäure beschleunigt dieselbe bedeutend. Ein kleiner Zusatz von Jod färbt Vinylbromid, wenn es frei von Alkohol ist, rosaviolett und hemmt die Polymerisation vollständig, bis die Färbung durch den Einfluss des Lichtes, welche Bindung des Jods veranlasst, wieder verschwunden ist; dann wird die Flüssigkeit durch Abscheidung des polymeren Körpers dunkel. Ist ein kleiner Überschuss von Jod vorhanden, dann verändert sich die Flüssigkeit im Lichte nicht, sondern bleibt klar. Methyl- und Äthyljodid verhindern die Wirkung des Lichtes infolge ihrer eigenen Zersetzung, indem im Lichte Jod daraus frei wird, die Lösung des Vinylbromids bleibt dann lange unverändert im Licht.

Acetylen C_2H_2. Dieses Gas, das in neuerer Zeit, nachdem das Kalciumkarbid ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, eine grosse Bedeutung erlangt hat, scheidet, wenn es in Glasröhren eingeschlossen belichtet wird, Benzol und eine braune fettige Substanz ab, über deren Natur nichts Näheres bekannt ist.

Bromacetylen geht im Licht in Tribrombenzol über.

Propiolsäure $CH \vdots C \cdot CO_2H$ wandelt sich bei Luftabschluss im Sonnenlicht teilweise in Trimesinsäure um $C_6H_3(CO_2H)_3$. (Bayer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 19, 2185.)

Anthracen $C_{14}H_{10}$, ein dem Naphthalin ähnlicher Kohlenwasserstoff, die Muttersubstanz des Krappfarbstoffes Alizarin, verwandelt sich am Sonnenlicht in eine polymere Verbindung, das Paranthracen $C_{28}H_{20}$.[2]) Um diese Substanz herzustellen, belichtet man am besten

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 11, 1258.
[2]) [...]rkung. Luther u. Weigert studierten diese Reaktion eingehend. [...]hemie 51, 327.

eine Lösung von Anthracen in Xylol. Die Umwandlung erfolgt auch bei Gegenwart von Alkohol, Chloroform oder Eisessig, nicht aber von Schwefelkohlenstoff oder Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$).

Thymochinon $(CH_3)_2 : CH \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)O_2$. Setzt man eine ätherische Lösung von Thymochinon dem Lichte aus, so scheidet sich bald schwerlösliches Bi-Thymochinon ab, dem die doppelte Molekulargrösse zukommt.[1])

Zimtsäure $C_9H_8O_2 : C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ geht am Licht langsam in Truxillsäure (Isatropasäure) $[C_9H_8O_2]_2$ über. (Ciamician.)

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die Salze dieses als Fiebermittel bekannten Alkaloids verändern sich am Licht unter Gelbfärbung; wahrscheinlich entsteht dabei ausser anderen Zersetzungsprodukten Chinicin, eine dem Chinin isomere Substanz. Aus diesem Grunde hält man bei Darstellung von Chinin im grossen die Arbeitsräume dunkel; aus gleichem Grunde geben moosbedeckte Chinabäume mehr Chinin als andere. Bei dieser Umwandlung sind nur die Strahlen tätig, welche Fluoreszenz im Chininsulfat bewirken, das ist das Ultraviolett.

Wirkung des Lichts auf Asphalt. Von ganz besonderem Interesse für die praktische Heliographie ist die Photopolymerisation des Asphalts. Dr. Kayser wies nach, dass der syrische Asphalt und der von Trinidad sich durch Behandlung mit Alkohol und Äther in drei Bestandteile zerlegen lassen, einen in Alkohol löslichen, einen in Äther löslichen und einen in beiden Flüssigkeiten unlöslichen.

So enthält der syrische Asphalt an 4% des in Alkohol löslichen Stoffes, der eine gelbe, ölige Masse von intensiv bituminösem Geruch darstellt, ferner 44% des in Äther löslichen Körpers, der eine braunschwarze, harzartige, spröde Masse bildet, die fast geruchlos ist, und bei 65° C. schmilzt, endlich 52% des unlöslichen Stoffes. Letzterer ist eine schwarze, sehr spröde, geruchlose, bei 156° C. schmelzende Masse, die leicht in Chloroform und Terpentinöl, schwer in Benzol und Steinöl löslich ist. Ihre Lösungen besitzen eine braungelbe Farbe und grüne Fluoreszenz.

Ganz analog verhielt sich der Asphalt von Trinidad, der etwa 5% des in Alkohol löslichen, 57% des in Äther löslichen und 38% des in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Stoffes enthält.

Sämtliche drei Stoffe enthalten Schwefel, und zwar beim [illegible] Asphalt der erste etwa 7%, der zweite etwa 10%, der dri

---

1) Liebermann. Ber. d. Deutsch. chem. Ge

Nach Kaysers Analyse sind jedoch die löslichen Bestandteile der beiden Asphaltsorten verschieden zusammengesetzt; so gibt er dem in Alkohol löslichen Bestandteil beim syrischen Asphalt die Formel $C_{32}H_{46}S$, beim Trinidad-Asphalt $C_{20}H_{30}S$, dem in Äther löslichen Bestandteil beim syrischen Asphalt die Formel $C_{64}H_{92}S_{3}$, beim Trinidad-Asphalt $C_{23}H_{34}S$. Dagegen haben die unlöslichen Bestandteile beider Asphalte die gleiche Zusammensetzung $C_{32}H_{42}S$.

Andere Asphalte zeigen abweichendes Verhalten, so der von Bechelbronn, der wesentlich aus Kohlenwasserstoffen besteht. Dagegen verhielt sich der von Marakaibo dem von Trinidad und Syrien analog.

Der in Alkohol lösliche Stoff bleibt im Lichte löslich, die beiden anderen verlieren dagegen durch Belichtung ihre Löslichkeit; am kräftigsten wird der in Alkohol und Äther unlösliche durch das Licht affiziert. Dieser ist demnach der für Heliographie eigentlich wertvolle Bestandteil des Asphalts; der syrische besitzt von diesem 52%, der westindische 32%. Man hat neuerdings mit Alkohol und Äther extrahierte, d. h. von den weniger wesentlichen, bzw. unwesentlichen Bestandteilen freien Asphalt für heliographische Zwecke in den Handel gebracht.

Kayser ist der Ansicht, dass beim Belichten des Asphalts keine Oxydation vor sich gehe, sondern nur eine Photopolymerisation. Gründe: Eine asphaltierte Platte nimmt durch Belichtung nicht an Gewicht zu; das Unlöslichwerden erfolgt auch bei Belichten von Asphaltlösungen in verschlossenen Flaschen. Der durch das Licht koagulierte Asphalt wird durch Schmelzen wieder löslich.

Eder hielt dennoch die Mitwirkung des Sauerstoffs bei der photochemischen Veränderung des Asphalts für möglich (Phot Mitt. XVI, 228). Über die eigentümlichen Spektralreaktionen des Asphalts siehe Kaysers Broschüre und H. W. Vogel, prakt. Spektralanalyse, II. Aufl.,

Praktische Anwendung der Wirkung des Lichtes auf Asphalt. Diese kannte schon Niepce (s. S. 3). In dem nachfolgend beschriebenen Niepceschen Asphaltprozess haben wir nun den ersten Fall einer Anwendung der chemischen Wirkung des Lichts zur Herstellung von Druckplatten, d. h. Platten, welche mit fetter Schwärze bearbeitet, mit Hilfe einer Presse Abdrücke auf Papier liefern, die bei Niepces Prozess kupferstichähnlich sind. Diese Thatsache nötigt uns zum besseren Verständnis des folgenden, auf die Druckverfahren der Gegenwart etwas näher einzugehen.

Die Druckverfahren Kupferdruck, Buchdruck, Steindruck usw.

finden in den technologischen Werken nur eine ganz flüchtige Erwähnung; nur in Werken über Kunsttechnik, die aber der Chemiker nicht liest, werden sie eingehender behandelt. Niepce schuf durch seinen Prozess eine Brücke zwischen Chemie und bildender Kunst. Die Herstellung einer Druckplatte ist ein chemischer Prozess; das Resultat derselben aber kein chemisches Präparat, sondern ein Bild, an das man Ansprüche stellt wie an ein Werk der Kunst. Aber im allgemeinen ist die Kenntnis dieser Verfahren nur bei Fachmännern zu finden, obgleich ihre Bedeutung für das Kulturleben der Gegenwart eine ungeheure ist. Dem Druckverfahren verdanken wir die ganze Literatur, die Lehr-, Hand- und Unterhaltungsbücher mit und ohne Illustrationen, Zeitungen, die geographischen Karten, Atlanten, die Bildersammlungen; nicht zu reden von Anzeigen, Etiketten usw. Ihre Bedeutung für die Gegenwart überragt die des Telephons, des Telegraphen, selbst der Eisenbahnen. Man streiche die Druckverfahren, so hörte einfach die moderne Kultur auf, die Menschheit versänke in Nacht und Barbarei. Die Wissenschaft verbliebe nur, wie im Mittelalter, in den Händen weniger Bevorzugter, die Abschreiber bezahlen können.

Nicéphore Niepce fand, dass eine Auflösung von Asphalt in Lavendelöl beim Trocknen eine Schicht zurücklässt, die beim Belichten in ätherischem Öl vollkommen unlöslich wird, und er benutzte dieses auch zur Anfertigung von Camerabildern, jedoch ohne durchgreifenden Erfolg (siehe Einleitung S. 3).[1]

Später versuchte er Stahldrucke mit Hilfe von Asphalt anzufertigen. Solche sind noch aus dem Jahre 1852 vorhanden. N. nannte sie Heliographien. Er überzog Stahlplatten mit einer Auflösung von Asphalt in Lavendelöl, trocknete und belichtete dieselben unter einem positiven Bilde. Alle vom Licht getroffenen Teile werden dadurch unlöslich. Beim Behandeln der Platte mit Benzin oder Terpentinöl bleiben diese daher zurück; so erhält man ein weisses Bild auf braunem Grunde. Übergiesst man alsdann die Stahlplatte mit einer verdünnten Säure, so frisst diese den Stahl nur an den weissen (nicht durch Asphalt geschützten) Stellen an, und bildet so eine geätzte Zeichnung, die wie eine gewöhnliche gravierte Stahlplatte abgedruckt werden kann.

Bei gravierten Stahl- bzw. Kupferplatten sind alle Striche, we[illegible] drucken sollen, vertieft in das Metall gegraben (Graviermanie[illegible]

1) Eine genaue Beschreibung des Niepceschen Asph
sich in Eders Geschichte der Photogr. S. 171.

Überwischen von fetter Druckschwärze bleibt diese in den vertieften Linien sitzen und gibt nach vorsichtigem Reinigen der Oberfläche einen Abdruck, wenn man Papier auf die Platte legt und dieses mit letzterer durch eine kräftige Druckwalze gehen lässt. Das weiche Papier wird dann in die mit Schwärze gefüllten Vertiefungen hineingequetscht und hält vermöge seiner grösseren Adhäsion die Schwärze fest; so entsteht ein „Tiefdruck“ (Kupfer oder Stahldruck).

Solche Gravierungen erfordern äusserst mühsame Eingrabung der Zeichnung mit Hilfe der Graviernadel. An mancher Kupferplatte (z. B. Mandls Madonna Sedia) hat der Künstler sieben Jahre gearbeitet.

Um diese Mühe zu ersparen, führte A. Dürer die Radiermanier ein. Bei derselben wird die Platte mit Wachs überzogen und die Zeichnung mit der Radiernadel in die Wachsschicht gegraben, so dass das Metall an der gezeichneten Stelle bloss gelegt wird. Dann wird Salpetersäure auf die Platte gegossen und durch diese die radierten Striche in Metall eingegraben. Die Heliographie entspricht vollständig der Radiermanier, nur ist die Wachsschicht hier durch die Asphaltschicht, das Radieren durch die chemische Wirkung des Lichtes ersetzt. Eine Zeichnung oder ein Stich als Original oder ein danach gefertigtes photographisches positives Bild ist freilich vorausgesetzt.

Aber nicht bloss im Kupferdruck, sondern auch im Buchdruck lässt sich diese Heliographie anwenden. Der Buchdruck ist das Umgekehrte des Kupferdruckes. Bei diesem sind die zu druckenden Linien vertieft (daher Tiefdruck genannt), beim Buchdruck dagegen sind sie erhöht (daher Hochdruck genannt).

Bei der Buchdruckletter A tritt der Buchstabe A z. B. hoch heraus. Sollen Figuren mit Buchdruck im Text gedruckt werden, so müssen die Konturen ebenfalls hoch herausstehen. Dies erreicht man durch Anfertigung von Holzschnitten, in welchen alles neben den Konturen Liegende mit dem Messer weggenommen ist, eine umständliche und zeitraubende Arbeit.

„Hochdruckplatten“ lassen sich ebenfalls mit Hilfe der chemischen Wirkung des Lichts auf Asphalt anfertigen.

Man kopiert eine mit Asphalt überzogene Zinkplatte unter einem negativen Bild, in welchem alle schwarzen Konturen des Gegenstandes durchsichtig sind, infolgedessen wirkt das Licht durch die (in Natur schwarzen) Konturstriche am stärksten; die unter diesen belichteten Asphaltstellen werden am stärksten unlöslich, bleiben daher nach der Behandlung mit Lavendelöl zurück, während die übrigen Stellen blossgelegt werden. Bei der nachfolgenden Ätzung

werden nur diese angegriffen. Die Konturen des Bildes stehen dann hoch heraus.

Solche Lichthochdruckplatte kann dann mit „Letternsatz" in der Buchdruckpresse abgedruckt werden.

Dieses Verfahren ist höchst wertvoll zur Lieferung billiger Illustrationen, da hier der Holzstecher erspart wird. Witzblätter z. B. fertigten auf diese Weise viele ihrer Illustrationen an; ferner macht man von derselben umfangreichsten Gebrauch in der Herstellung geographischer Karten und Atlanten für den Unterricht. Eine einzige gut gezeichnete geographische Karte genügt, um nach derselben Photographien in beliebiger Grösse aufzunehmen und nach den gewonnenen Negativen Zinkhochätzungen zu machen und zu drucken. Wir werden später sehen, dass das Asphaltverfahren heutzutage vielfach von dem lichtempfindlicheren Chromverfahren verdrängt ist.

Aber noch ein drittes Druckverfahren, die Flachdruckverfahren: Lithographie und Zinkographie, ziehen aus der Lichtempfindlichkeit des Asphalts Vorteil.

Bei dem Flachdruckverfahren stehen die zu druckenden Striche weder hoch noch tief, sondern sind mit fetter Farbe auf Zink oder den porösen Solenhofener Kalkstein gezeichnet. Die fette Farbe dringt in den porösen Stein oder in die Zinkfläche; überfährt man dieselbe mit einem nassen Schwamm, so saugen nur die nicht mit Fett bezeichneten Stellen Wasser auf. Übergeht man die Schicht nachher mit Fettfarbe, so wird dieselbe an allen feuchten Stellen abgestossen, an allen fetten Stellen angenommen und nachher beim Drucken an Papier wieder abgegeben (Lithographie und Zinkographie). Lerebours Lemercier und Toovay versuchten nun das Zeichnen durch den Asphaltprozess zu ersetzen. Sie überzogen einen lithographischen Stein mit Asphaltätherlösung, belichteten unter einem Negativ, und wuschen dann mit Äther; es blieben die durch das Licht unlöslich gewordenen Teile zurück und bildeten ein positives Bild auf Stein in Asphalt, dessen Konturen die Fähigkeit haben, fette Schwärze anzuziehen und dann auf Papier einen Abdruck zu geben (s. u. Chromverbindungen).

Man braucht daher nur einen solchen Stein in gewöhnlicher Weise mit schwacher gummihaltiger Säure zu „ätzen" und kann dann beliebig viele Abzüge in litographischer Schwärze davon machen.

Dieser Prozess wird noch benutzt und gibt treffliche Resultate. Nur die sehr geringe Lichtempfindlichkeit des Asphalts bildet ein Hinderniss, namentlich an trüben Wintertagen. E. Valenta veröffentlichte eine Methode zur Erzeugung eines geschwefelten Asphalts

in Eders Jahrbuch 6, 241. Der so präparierte Asphalt ist bedeutend lichtempfindlicher als der rohe.

Steinkohlenteerasphalt ist ebenfalls lichtempfindlich. Wahrscheinlich sind ausser Asphalt noch andere Stoffe, welche der Photopolymerisation unterliegen (Anthracen, Thymochinon usw.) in gleicher Weise wie dieser benutzbar. Von Stoffen, die hierher zu gehören scheinen, erwähnen wir noch:

Guajakharz. Dieses ist ebenfalls lichtempfindlich. Papier mit der Tinktur desselben bestrichen, erscheint farblos, färbt sich aber im Lichte blau oder grün. Diese Änderung wird durch die stark brechbaren Strahlen veranlasst. Durch die schwach brechbaren (Roth bis Grün) wird das gefärbte Papier wieder gebleicht, am vollständigsten durch das orangefarbene Licht. In Chlorwasser färbt sich das Guajakpapier himmelblau. Diese Farbe wird im Licht rasch gebleicht (Herschel). Die Färbung des Guajakpapieres im Licht ist vielleicht auch ein Oxydationsprozess.

Die im Guajakharz enthaltene Guajaretinsäure wird am Licht ähnlich wie Asphalt unlöslich. Ein auf dieser Beobachtung beruhendes Druckverfahren liess sich J. North in Amerika patentieren.

Veränderung des Kautschuks im Licht. Kautschuk ist ein Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$, der in Benzin löslich, in Alkohol unlöslich ist. Durch Einfluss des Lichtes verliert er seine Löslichkeit in Benzin, wird aber löslich in Alkohol (Swan). Gleichzeitig nehmen die belichteten Stellen leicht fette Schwärze an und unterscheiden sich dadurch von den nicht belichteten. Weitere ähnliche Fälle sind nicht bekannt.

Kautschuklösungen verändern sich sehr bald im Licht (Eder und Toth), werden dünnflüssig und liefern eine Schicht, die teilweise in Alkohol und Äther löslich ist. Auch Negative, die Kautschukunterguss tragen, halten sich nicht, die Schicht springt leicht los. Jedenfalls liegt hier auch eine Lichtwirkung vor.

b) Durch das Licht bewirkte intramolekulare Umlagerungen.

Einige Körper treten in zwei verschiedenen Formen auf, die isomer, von gleicher Molekulargrösse und von gleicher chemischer Struktur, sich nur dadurch unterscheiden können, dass die Anordnung der Atome im Raum eine verschiedene ist. Man nennt solche Verbindungen Stereoisomere; die bekanntesten sind: Maleïnsäure und Fumarsäure; Angelikasäure und Tiglinsäure; Allozimtsäure und Zimtsäure. Von diesen Körpern geht bei der Belichtung immer

der zuerst genannte in den zweiten über. Da bei diesem Vorgang Wärme frei wird, sind Fumarsäure, Tiglinsäure und Zimtsäure als die stabileren Formen aufzufassen.

c) Durch das Licht bewirkte chemische Reaktionen.

Einfluss des Lichtes auf die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$ werden im Dunkeln nur bei Gegenwart der sogenannten Chlorüberträger, wie JCl_3, $FeCl_3$, SCl_2 usw., chloriert. Operiert man im Sonnenlicht, so sind diese Substanzen entbehrlich, die Chlorierung vollzieht sich dann allein durch die Mithilfe des Lichtes. Methan (CH_4) explodiert sogar, mit Chlor gemischt, im Sonnenlicht unter Abscheidung von Kohle. Sehr interessant ist die Wirkung des Lichtes auf die Chlorierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Seitenketten enthalten, wie z. B. das Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$. Lässt man auf Toluol bei Lichtabschluss Chlor in der Kälte einwirken, so wandert das Chlor in den Benzolkern, es entsteht Chlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CH_3$; in der Siedehitze entsteht dagegen Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, indem das Chlor zunächst ein Wasserstoffatom der Seitenkette ersetzt. Das Sonnenlicht begünstigt ausserordentlich die Chlorierung in der Seitenkette, so dass bei Zutritt des Lichtes aus Chlor und Toluol selbst in der Kälte nur Benzylchlorid entsteht[1]).

Auch auf die Bromierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe übt das Licht einen starken Einfluss aus. Auf Äthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ und auf p-Bromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_3$ wirkt Brom in der Kälte im Dunkeln überhaupt nicht ein. Bei Zutritt des Lichtes entsteht dagegen auch in der Kälte aus Äthylbenzol Bromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_4Br$ und aus p-Bromtoluol p-Brombenzylbromid $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$. Das Maximum der Lichtwirkung liegt im gelben und gelbgrünen Teil des Spektrums. Wir werden später noch viele Fälle finden, in denen nicht die sogenannten „chemisch wirksamen", d. h. die blauen und violetten Strahlen chemische Arbeit verrichten. Die gelben und gelbgrünen Strahlen, die die Einwirkung des Broms am stärksten beeinflussen sind diejenigen, die vom Brom optisch absorbiert werden.

Wie die Kohlenwasserstoffe, so wird auch die Essigsäure im Licht leicht chloriert, es entstehen dabei je nach der Menge [illegible] einwirkenden Chlors Mono-Di und Trichloressigsäure.

$$CH_3 \cdot CO_2H + 3\,Cl_2 = CCl_3 \cdot CO_2H + 3\,HCl.$$

Reines Chloroform zersetzt sich am Licht bei Luft[illegible] Bildung von Phosgengas: $CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$.

1) Schramm, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, 608.

Oxalsäure im Lichte. $CO_2H - CO_2H = C_2H_2O_4$. Diese zweibasische Säure ist für sich allein schon lichtempfindlich.[1])

Zum Titrieren verwendete, am Fenster stehende Zehntelnormalsäure zersetzt sich nach Downes und Beunt schon in 2 Monaten vollständig. E. Duclaux hat Studien über diese von Wittstein zuerst entdeckte Oxydation verdünnter Oxalsäurelösungen unter dem Einfluss des Lichtes gemacht. Da diese Oxydation der Oxalsäure den Zutritt der Luft erforderlich macht, so kommt die Grösse der Flüssigkeitsoberfläche in Betracht. Man eliminiert eine hierdurch mögliche Fehlerquelle, indem man gleichgeformte, weite Gefässe anwendet, in welche man stets dieselbe Menge Flüssigkeit gibt. Auch der Einfluss der Konzentration der Lösung wird beseitigt, indem man stets eine verdünnte Lösung mit 3 *g* Säure pro 1 *l* anwendet. Bei diesen Vorsichtsmassregeln sind die Resultate sehr konstant. Mehrere Gefässe, welche dieselbe Zeit nebeneinander in der Sonne stehen, zeigen am Ende des Tages dieselbe Gehaltsverminderung, und die zwischen den einzelnen Tagen stattfindenden Schwankungen in der Säureabnahme stehen in direktem Verhältnis zu den Witterungsverhältnissen des Tages, je nachdem derselbe wolkig, neblig oder hell war.

Sonderbarer Weise ist eine schon etwas ältere Oxalsäurelösung, z. B. eine solche von 2 Monaten, welche an sehr schwachem Licht oder im Dunklen aufbewahrt wurde, viel empfindlicher und zeigt beim Stehen in der Sonne am Ende des Tages eine grössere Verringerung der Acidität, als eine frisch bereitete Lösung. Allmählich verliert sich der Unterschied zwischen beiden Flüssigkeiten, und nach Ablauf von 1—2 Monaten sind beide gleich empfindlich. Eine ältere und eine frisch bereitete Lösung haben also nicht dieselbe molekulare Konstitution. Für die aktinometrische Praxis bietet dies kein Hindernis, da sich gezeigt hat, dass man die Maximalempfindlichkeit frisch bereiteten Lösungen erteilen kann, indem man sie einige Stunden dem Sonnenlicht aussetzt. Dieses erinnert an das ähnliche Verhalten des Chlorknallgases (s. S. 34).

Eine konzentrierte und durch langes Stehen oder durch Insolation sensibilisierte Lösung behält auch beim Verdünnen den Grad ihrer Empfindlichkeit bei, was zu beweisen scheint, dass die Modifikation im Oxalsäuremolekül und nicht im Wasser zu suchen ist. Dies gestattet, dass man, ausgehend von einer Mutterlösung, stets aktinometrische Lösungen derselben Empfindlichkeit haben kann. (Compt. rend. 1886, 103.) Oxalsäure zersetzt sich aber noch leichter bei

1) S. auch Z. f. phys. Chemie 15,505.

Gegenwart von Eisenoxyd-, Silber- und Uransalzen; hierbei geht gewöhnlich eine Zersetzung dieser Substanzen selbst vor. Seekamp führt folgende Fakta an: Eine vierprozentige Lösung von Oxalsäure und eine einprozentige Lösung von Silbersulfat mit einander gemischt, zersetzen sich im Licht unter Gasentwicklung.

Ebenso zersetzt sich eine fünfprozentige Oxalsäurelösung, gemischt mit einer einprozentigen Urannitratlösung unter Entweichung von Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Bildung von Ameisensäure.[1] Die Lichtempfindlichkeit der Oxalsäure in Verbindung mit Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid entdeckte Bergmann schon 1776. Eine photographische Wichtigkeit haben diese Tatsachen vorläufig noch nicht. Die Zersetzung der Oxalsäure im Lichte bei Gegenwart von Eisenchlorid ($FeCl_3$) ist von Marchand spezieller studiert und zur Herstellung eines Photometers benutzt worden.

Marchand nimmt eine Lösung von Eisenchlorid und eine Lösung von Oxalsäure, die sich unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzen. ($2\,FeCl_3 + C_2H_2O_4 = 2\,FeCl_2 + 2\,ClH + 2\,CO_2$.) Man nimmt 1 Äq. Oxalsäure auf 1 Äq. Eisenchlorid. Zur Herstellung der lichtempfindlichen Flüssigkeit wiegt man 50 *g* chemisch reine Oxalsäure ab, löst sie in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf und verdünnt auf 1 *l*. 10 *ccm* davon vermischt man mit 20 *ccm* Eisenchloridlösung, spezif. Gewicht 1,2, und setzt das ganze dem Licht aus. Aus der Menge der innerhalb einer gewissen Zeit entwickelten Kohlensäure macht man einen Schluss auf die chemische Lichtstärke. Leider ist die Lichtempfindlichkeit der Mischung nur gering.

Monckhoven hat versucht, die rasche Zersetzung, die Oxalsäure bei Gegenwart von Urannitrat im Lichte erleidet, zu photometrischen Messungen zu benutzen. Er füllte mit der Mischung eine Flasche bis zum Halse und verschloss sie mit einem Korken, durch den eine Glasröhre bis zum Boden der Flasche ging. Die gebildete Kohlensäure sammelte sich dann in dem oberen Teil der Flasche und drückte die Flüssigkeit in die Röhre. Aus dem Steigen derselben erkennt man die Menge der in einer gegebenen Zeit entwickelten Kohlensäure und daraus die Lichtstärke.

Das Instrument hat, gleich Marchands, den Übelstand, dass ein Teil der Kohlensäure von der Flüssigkeit absorbiert bleibt, dass [illegible] ferner die CO_2-Entwicklung mit der Entfernung vom Licht [illegible] aufhört, sondern noch im Dunkeln eine Zeitlang fortd[illegible] Vogel).

1) Eders Jahrbuch 11, 362.

Wie die Oxalsäure, werden auch fette Säuren[1]) bei Gegenwart von Uranylnitrat, allerdings nur langsam, am Lichte zersetzt. Aus Isobuttersäure entsteht so Kohlendioxyd (CO_2) und Propan (C_3H_8), aus Propionsäure CO_2 und Methan (C_2H_4), aus Essigsäure CO_2 und Methan (CH_4).

Milchsaurer Kalk (Kalciumlactat) zersetzt sich bei Luftzutritt im Sonnenlichte unter Bildung von Kalciumacetat. Bei Gegenwart von Quecksilbersalzen wird Butyrat gebildet.[2])

Zucker im Lichte. Nach den Untersuchungen von E. Duclaux wirkt das Sonnenlicht, mitunter unterstützt durch die Sonnenwärme, in derselben Weise wie die Mikroben, indem es die komplizierten chemischen Moleküle in einfachere Gruppen auflöst, welche fast immer identisch sind mit denjenigen einfacheren Körpern, die ein Produkt der Wirkung der Mikroben sind. Saccharose wird beispielsweise in gewöhnlicher Form durch Mikroben und ebenso durch Sonnenlicht nicht verändert. In etwas angesäuerter Lösung wird aber der Zucker durch Sonnenlicht und Sonnenwärme leicht invertiert. Die gebildete Glykose bleibt dann unverändert, solange die Flüssigkeit schwach sauer ist, wogegen sie in alkalischer Lösung sich in der Sonne schnell zersetzt. In Gegenwart von Luft erfolgt hierbei Absorption von Sauerstoff unter Bildung von Oxydationsprodukten, von denen die beständigsten Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure sind; gleichzeitig entsteht als Desoxydationsprodukt gewöhnlicher Alkohol, dessen Menge im Mittel 3 %, aber auch bis zu 5 % vom Gewichte des Zuckers beträgt. Diese Zersetzung des Zuckers nähert sich dem durch die alkoholische Gärung sich vollziehenden Vorgange dadurch noch mehr, dass sie sich auch unter Ausschluss von Sauerstoff, also infolge einer inneren Verbrennung, vollziehen kann. Eine alkalische Glykoselösung, welche in der Luftleere der Sonne ausgesetzt wird, erleidet, wenn auch sehr langsam, dieselben Veränderungen wie an der Luft, wobei ein Teil des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Wie bei der Einwirkung von Fermenten, so ist auch die Erzeugung des Alkohols in der Sonne nicht etwa nur der Glykose eigen. Vogel erhielt Alkohol auch aus Laktose und den Laktaten.

Amylnitrit $C_5H_{11}NO_2$ zerfällt nach Tyndall ebenfalls im Licht, namentlich wenn man den Dampf desselben in den Lichtkegel bringt, den eine Linse von elektrischem oder vom Sonnenlichte bildet.

1) Eders Jahrbuch 11, 363.
2) Duclaux, Bull. de la soc. chim. de Paris 47, 385.

Es bilden sich dann innerhalb des Lichtkegels Nebel von schwerem, flüchtigem Amylnitrat, ausserdem Untersalpetersäure und noch andere Produkte (philos. transact. Nov. 1868).

Allyljodid C_3H_5J verhält sich ähnlich; es liefert bei der Zersetzung im elektrischen Lichte eine intensive, blauweisse Wolke. Selbst die geringste Spur Jodallyl reicht zur Bildung einer solchen helleuchtenden Wolke hin. Dabei ist solche Wolke vollkommen durchsichtig und erinnert dadurch an die Kometenschweife.

Benzil und Phenanthrenchinon werden, nach H. Klinger, unter Einwirkung des Sonnenlichtes in ätherischer Lösung reduziert, und zwar ersteres zu einer Benzilbenzoïn genannten Verbindung $C_{42}H_{32}O_6$, letzteres zu dem ihm entsprechenden Hydrochinon. In beiden Fällen bildet sich ausserdem durch Oxydation des Äthers Aldehyd.

Auch gewöhnliches Benzochinon $C_6H_4O_2$ geht, in wässerig-alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, glatt in Hydrochinon über (Ciamician).

Auf Phenanthrenchinon und Acetaldehyd übt das Licht eine eigenartige Wirkung aus. Die beiden Substanzen vereinigen sich zu einer neuen, in der das Chinon reduziert, der Aldehyd oxydiert erscheint; es entsteht Monoacetylphenanthrenhydrochinon.

$$C_{14}H_8O_2 + CH_3 \cdot CHO = C_{14}H_8\,(OH)\;O \cdot CO \cdot CH_3.$$

Ganz analog wirken andere Aldehyde.

So vereinigen sich Phenanthrenchinon und Isovaleraldehyd im direkten Sonnenlichte zu einem Ester des Hydrochinons, dem Monoisovalerylphenanthrenhydrochinon $C_{19}H_{18}O_3$. — Phenanthrenchinon und Benzaldehyd verbinden sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zu einem Monobenzoylphenanthrenhydrochinon $C_{14}H_8\,(OH)\,(O \cdot C_7H_5O)$.

All diese Synthesen gehen nach Vogels Beobachtungen am lebhaftesten im blauen Licht vor sich.[1])

Arbeiten von Ciamician und Silber. In diese Klasse von Lichtwirkungen gehört eine Reihe von äusserst interessanten Reaktionen, welche die italienischen Chemiker Ciamician und Silber entdeckt haben. Setzt man O · Nitrobenzaldehyd $C_6H_4\langle{}^{CHO}_{NO_2}$ in Benzol gelöst dem Sonnenlichte aus, so trübt sich die klare Lösung sehr schnell unter Abscheidung eines weissen kristallinischen Pulvers, das sich als O-Nitrosobenzoesäure $C_6H_4\langle{}^{CO \cdot OH}_{NO}$ erweist. Diese S

1) Liebig Ann. Chem. 1888, 249, 137.

auf anderem Wege kaum darstellbar und nur durch diese photochemische Reaktion sehr leicht zugänglich geworden. Offenbar wird die Aldehydgruppe — CHO auf Kosten der Nitrogruppe zu Carboxyl (CO_2H) oxydiert, während die Nitrogruppe — NO_2 in die Nitrosogruppe — NO übergeht.

Von ganz besonderem Interesse ist die Beobachtung von Ciamician und Silber, das Ketone, in alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, in die sogenannten Pinakoline übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.[1])

$$2\,CO\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R_1\end{matrix} + C_2H_6O = (HO)\,C\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R_1\end{matrix}C\cdot OH\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R_1\end{matrix} + C_2H_4O.$$

So entsteht aus Benzophenon Benzopinakon, aus Acetophenon Acetophenonpinakon.

Nitrobenzol + Alkohol geben am Lichte Chinaldin und Anilin neben anderen Körpern. Das Chinaldin ist offenbar durch Einwirkung des aus dem Alkohol gebildeten Aldehyds auf Anilin entstanden.

Die farblose Lösung von Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure, die im Dunkeln beständig ist, färbt sich am Lichte braun bis schwarz.

Ausser den genannten Chemikern beschäftigte sich F. Sachs mehrfach mit den Studien ähnlicher photochemischer Reaktionen. Sachs fand[2]), dass alle aromatischen Verbindungen, die in Ortho-Stellung zu einer CH-Gruppe eine NO_2-Gruppe enthalten, lichtempfindlich sind. So entsteht z. B. aus O-Nitrobenzylidenanilin $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CH = N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. o-Nitrosobenzanilid $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

In ähnlicher Weise gibt nach Sachs[3]) 2 · 4 · 6 Trinitrobenzaldehyd in Benzol gelöst am Lichte 4 · 6 Dinitro 2 Nitrosobenzoesäure.

$$C_6H_2(CHO)(NO_2)_3 \text{ (CHO; } NO_2, NO_2, NO_2) \quad \text{gibt} \quad C_6H_2(CO.OH)(NO_2)_2(NO) \text{ (CO.OH; } NO_2, NO, NO_2)$$

Auch O-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$ ist sehr licht-

---

1) Z. f. phys. Chemie 41, 110.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1904. 3425.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 962.

empfindlich; seine Lösung in Benzol scheidet bei der Belichtung schnell einen braunen in Ammoniak löslichen Körper ab.

O-Nitrophenylmilchsäureketon $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH(OH)CH_2CO \cdot CH_3}$ ist eine durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton entstehende Verbindung, die durch Ätzalkalien (nicht durch Karbonate oder Ammoniak) leicht in Indigo übergeführt wird. Dieses Keton ist ebenfalls, in Übereinstimmung mit der oben angeführten Regel, äusserst lichtempfindlich. Es entsteht zunächst ein Körper, der schon mit Ammoniak Indigo liefert, bei weiterer Belichtung jedoch wieder zersetzt wird. Sachs stellte mittels des „Indigoketons" Papierkopien her, deren Farbe aus Indigo bestand.

Wird 3-Nitrokuminsäure (Benzolring mit CO_2H, NO_2, C_3H_7) für sich oder in Benzol gelöst dem Lichte ausgesetzt, so entsteht ein roter amorpher Körper, der sich in Alkali mit rotvioletter Farbe löst (Alexejew).

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, die wirksame Substanz des Wurmsamens färbt sich am Lichte schnell gelb unter Bildung einer amorphen harzigen Masse, Ameisensäure und einer krystallisierten Verbindung, der Photo-Santoninsäure. Diese Säure wird auch gebildet, wenn Santonin in Eisessig gelöst dem Lichte ausgesetzt wird.

Der Purpur der Alten. Gegenüber der Tatsache, dass die Wirkung des Lichtes auf Farbstoffe, wenn solche vorliegt, stets eine bleichende ist, ist es von Interesse, dass einer der berühmtesten Farbstoffe des Altertums, der Purpur der Purpurschnecke, durch das Licht entsteht. Die Purpurschnecke enthält eine gelbe Substanz, die nicht lichtempfindlich ist und zwei grünliche Substanzen, die am Lichte intensiv rot bis violett werden, während sich ein Knoblauchgeruch entwickelt. Ähnliche Beobachtungen machten bereits im vorigen Jahrhundert Cole und Réaumur.[1]) Die Bildung des Purpurfarbstoffes im Lichte beobachtete und beschrieb aber zuerst die Tochter des Byzantiner Kaisers Konstantin VIII., Eudoxia Makrembolitissa, Ende des X. Jahrhunderts.

H. de Lacaze-Duthiers publizierte in der französischen Akademie der Wissenschaften seine Untersuchungen über die Purpur

1) Eder. Gesch. d. Photogr., S. 46.

und legte photographische Kopien vor, die auf mit dem Saft der Purpurschnecke bestrichener Seide und Leinwand hergestellt waren.

Holz und Papier im Lichte. Der gelbliche Farbstoff des Kienholzes und des gewöhnlichen Papiers werden im Lichte nicht gebleicht, sondern gedunkelt. Vogel besass mehrere eingerahmt gewesene Lithographieen und Stiche, die viele Jahre lang im Licht gehangen hatten und die auf dem harzigem Holz, welches auf der Rückseite des Bildes lag, eine deutliche negative Kopie (die Lichter dunkel, die Schatten hell) zeigten.

Gewöhnliches Schreibpapier und Druckpapier, welches stets Lignose enthält, vergilbt im Lichte in auffallender Weise, manches in der Augustsonne in 3 bis 4 Tagen. Neue Bücher, in die Schaukästen der Buchläden gelegt, leiden darunter bedeutend und sind dadurch schon sehr erhebliche Verluste entstanden, so dass der Buchhandel diese Frage über Vergilbung des Papiers als eine Lebensfrage ansieht.

Auch das photographische Papier, das reinste von allen, scheint unter diesem Einfluss zu leiden; noch auffallender die photographischen Kartons; nicht selten werden diese gelb, während die aufgeklebte Photographie weiss bleibt.

Prof. J. Wiesner stellte nähere Untersuchungen über das Vergilben von Holzschliffpapieren an. Stücke solchen Papiers liessen bei fast senkrechtem Auffall direkter Sonnenstrahlen den Beginn des Vergilbens bereits nach einer Stunde erkennen, während im Dunkeln bei gleicher Temperatur keine Veränderung stattfand. Hieraus folgt, dass das Licht bei der Vergilbung des Papiers beteiligt ist. In der Toricellischen Leere dem Sonnenlichte ausgesetzt, zeigte das Papier auch nach Monaten keine Spur von Vergilbung, woraus hervorgeht, das die Vergilbung des Holzpapiers ein durch das Licht bedingter Oxydationsprozess ist. Feuchtigkeit begünstigt, wie Vogel weiter konstatierte, allerdings sehr die Vergilbung, ist aber zum Eintritt der Erscheinung nicht unbedingt erforderlich. Die Stärke des Lichtes, ganz besonders aber die Brechbarkeit desselben (Lichtfarbe), haben auf die Vergilbung der Holzpapiere grossen Einfluss. Im Gaslichte ist die Vergilbung eine so schwache, dass sie erst nach sehr langer Einwirkung beobachtet werden kann. Es sind nämlich, wie Vogel erwies, vorwiegend die stark brechbaren Strahlen (blaue bis ultraviolette), welche die Vergilbung des Holzschliffpapiers bedingen. Die Gasflamme enthält aber vorwiegend Strahlen geringerer Brechbarkeit und nur relativ wenig stark brechbare Strahlen.

Einige infolge der Vergilbung eintretende chemische Verände-

rungen lassen sich leicht feststellen. Die in den verholzten Geweben neben der Zellulose vorhandene sogenannte „inkrustierende“ Materie besteht nach den Untersuchungen von H. W. Vogel und seiner Schüler aus einem Gemenge mehrerer Körper, unter welchen Vanillin, Koniferin, eine durch Salzsäure sich gelb färbende Substanz, und mehrere Gummiarten nie fehlen. Das Vanillin, welches nach Vogel die sogenannte Holzstoffreaktion bedingt, ist am sichersten durch Phlorogluzin und Salzsäure, das Koniferin durch ein Gemenge von Phenol, Salzsäure und Kaliumchlorat nachzuweisen, welche Reagenzien das Koniferin durch eine besonders im Sonnenlichte stark hervortretende Blaufärbung zu erkennen geben.

Im Lichte wird nun im Papiere die durch Salzsäure sich gelb färbende Substanz nicht zerstört, wohl aber Koniferin und Vanillin. Weiter hat die Stärkemenge in dem am Lichte vergilbten Papiere abgenommen.

Da es die Bestandteile der verholzten Zellwand sind, welche die Vergilbung des Papiers bedingen, so folgt, dass alle Papiere, welche irgend welche verholzte Gewebsbestandteile enthalten, dieselbe Erscheinung zeigen müssen, und dass Holzstoffpapiere, deren Fasern durch chemische Mittel von der sogenannten Holzsubstanz befreit wurden, nicht vergilben. Aus Juteabfällen bereitete Papiere verhalten sich wie Holzschliffpapiere. Strohstoff enthält namentlich in den Gefässen Holzsubstanz. Ist Strohstoff nicht völlig gebleicht, so vergilbt ein daraus bereitetes Papier, aber selbstverständlich weniger als Holzschliffpapier. Alle aus reinen Hadern oder aus sorgfältig gereinigter Holzzellulose hergestellten Papiere unterliegen gar nicht der Vergilbung.

Zum Schutze von Holzschliffpapier, resp. daraus hergestellten Werken vor Vergilbung ergeben sich aus vorstehendem folgende Regeln: Stark abgedämpftes Tageslicht wird, besonders in sehr trocknen Räumen, von ungemein geringer Wirkung sein. Gaslicht ist fast ganz unschädlich. Hingegen wird elektrisches Bogenlicht, sowie jede kräftige Lichtquelle, welche stark brechbare Strahlen aussendet, das Vergilben begünstigen. („Dingl. polyt. Journ.“ 1886, 261, 386, durch „Chemiker-Zeitung“.)

Demgegenüber war von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden, dass das Gaslicht zur raschen Vergilbung des Papiers Veranlassung geben kann und sich also für Bibliotheken nicht eigne.

Weitere Versuche führten zu folgenden Resultaten. Ein Holzschliffpapier wird in der Entfernung von 0,75 *m* von einer Gasflamme (Leuchtkraft = 8 Normalkerzen) nach viermonatiger, Tag und

Nacht währender Beleuchtung nur soweit vergilbt, wie im Sonnenlichte nach zwei Stunden. Die im gewöhnlichen Leuchtgase vorkommenden Gase beeinflussen sowohl als solche, als auch in Gegenwart von reichlichen Sauerstoffmengen das Holzstoffpapier bezüglich der Färbung gar nicht (das Papier war dem Gase vom 27. Oktober 1886 bis 22. Juni 1887 kontinuierlich ausgesetzt gewesen). Die gasförmigen Verbrennungsprodukte der Leuchtgasflamme vermögen auch nicht bei Gegenwart von Sauerstoff das Vergilben des Holzschliffpapiers merklich hervorzurufen. In schlecht ventilierten, mittels Gas beleuchteten Räumen können frei liegende Papiere nach längerer Zeit sich mit einer bräunlich gefärbten Russschicht beschlagen, was aber für reinste Zellulosepapiere ebenso gilt, als für Holzschliffpapiere.

Aus allem folgt, dass das Gaslicht in regelrecht geheizten und ventilierten Bibliotheksräumen und Büchermagazinen keinen schädigenden Einfluss auf das Holzschliffpapier der Bücher auszuüben vermag. (Dingl. polyt. Journ. 1887, 266, 181. — Chem.-Ztg.)

Im Gegensatz dazu fand Wiesner (Dingl. polyt. Journ. 1892, 67), dass elektrisches Glühlicht auf Holzschliffpapiere, die bei Gaslicht stark vergilben, nicht schädlich einwirkt. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass an dem Vergilben des Papiers die Verbrennungsprodukte des Gases in erster Linie schuld sind. Je nach der Reinheit des verbrannten Gases wird sich das Vergilben früher oder später zeigen.

Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen. Die Lichtempfindlichkeit dieser Körper ist für die Photographie von besonderem Interesse, weil sie die Grundlage für einige Kopierverfahren bildet, wenn dieselben auch keine besondere technische Wichtigkeit erlangt haben. Die Diazoverbindungen sind stickstoffreiche, meist sehr labile Körper, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine, Amidosulfosäuren, Amidokarbonsäuren usw. entstehen. Sie vereinigen sich leicht mit gewissen Phenolen und Aminen oder deren Substitutionsprodukten zu verschiedenartig gefärbten „Azofarbstoffen", die in der Färberei eine äusserst wichtige Rolle spielen. Belichtet man ein mit einer geeigneten Diazoverbindung präpariertes Papier unter einem photographischen Negativ, so wird der Diazokörper an den vom Lichte getroffenen Stellen schnell zersetzt. Beim Eintauchen des Papiers in die Lösung einer Substanz, die mit der Diazoverbindung einen Farbstoff bildet („kuppelt"), entsteht dieser Farbstoff also nur an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen: man erhält ein negatives Bild. Als lichtempfindliche Diazoverbindungen

wurden von Green[1]) die des Primulins und seiner Homologen, von Andresen die der Naphthylamine besonders empfohlen. Primulin ist die Sulfosäure einer schwefelhaltigen Base von komplizierter Zusammensetzung und besitzt den Charakter eines Farbstoffs. Kocht man ein Stück Baumwollstoff in einer wässerigen Lösung von Primulin, so wird die Baumwolle gelb gefärbt. Durch Eintauchen in eine sehr verdünnte angesäuerte Lösung von Natriumnitrit verschwindet die gelbe Farbe, indem das Primulin in die Diazoverbindung übergeführt wird. Wird der Baumwollstoff nach dem Trocknen (das natürlich im Dunkeln geschehen muss), unter einem Diapositiv belichtet, so entsteht ein schwach sichtbares Bild, das durch Behandeln mit einer alkalischen Resorcin-, Naphthollösung oder dergleichen mit rotbrauner oder brauner Farbe entwickelt wird.

Ein anderes, auf der Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen beruhendes photographisches Kopierverfahren wurde von Feer zum Patent angemeldet.[2]) Feer benutzte statt der meist sehr zersetzlichen Diazoniumsalze (z. B. $C_6H_5 - N = N\ Cl$) die relativ beständigen diazosulfonsauren Salze wie $C_6H_5 - N = N - SO_3Na$. Diese Verbindungen bilden mit Phenolen und Aminen keine Farbstoffe; mischt man sie aber mit solchen Körpern, so wird bei der Belichtung das Diazoniumsalz regeneriert, das nun sofort mit dem Phenol oder Amin einen Farbstoff bildet. Feer verwendet in erster Linie die tetrazosulfonsauren Salze, die sich vom Benzidin und seinen Homologen ableiten; er trägt diese Verbindungen mit geeigneten Phenolen oder Aminen gemischt auf Papier auf und erhält beim Belichten unter einem Negativ ein farbiges positives Bild.

Die Diazotypprozesse, wie man diese Kopierverfahren genannt hat, ermöglichen zwar die Herstellung von sehr mannigfach gefärbten Kopien, sie haben aber den Nachteil, dass die Weissen des Bildes nicht rein sind und dass die lichtempfindlichen Schichten ihrer Zersetzlichkeit halber immer erst kurz vor dem Gebrauch präpariert werden müssen. Das Fixieren der Bilder geschieht einfach durch Waschen mit reinem oder angesäuertem Wasser.

Eine interessante Arbeit über die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen veröffentlichten Ruff & Stein in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 34, 1668. Die Verfasser fanden, dass das 3-Diazokarbazol die übrigen Diazoverbindungen an Lichtempfindlichkeit weit übertrifft und stellten sowohl mittels Diazo-

---

1) D. R. P. 56606.
2) D. R. P. 53455.

karbazol wie mit den karbazoldiazosulfonsauren Salzen verschieden gefärbte photographische Kopien her.

Sie untersuchten ferner den Einfluss von Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen, und zwar:

1. den Einfluss verschiedener Substituenten in gleicher Stellung im Benzolkern,
2. den Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung im Benzolkern.

Es ergab sich, dass bei para substituierten Verbindungen die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten, wie z. B. die Nitrogruppe NO_2, erhöht wird. Chlor verhält sich jedoch dabei wie ein positiver Substituent. Aus der zweiten Versuchsreihe ergab sich, dass die negative Nitrogruppe, welche die Lichtempfindlichkeit an sich erhöhte, in der Ortho-Stellung den stärksten, in der Para-Stellung einen etwas schwächeren und in der Meta-Stellung nur einen geringen Einfluss ausübt. Die positive Methylgruppe, die an sich die Lichtempfindlichkeit vermindert, wirkt ganz analog in der Ortho-Stellung am meisten schwächend, in der Para-Stellung etwas weniger und in der Meta-Stellung am wenigsten ein, so dass z. B. das Meta-Diazotoluol von den drei isomeren Diazotoluolen das lichtbeständigste ist.

Was den Einfluss verschiedener Kerne auf die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen anlangt, so zeigte sich, dass die Lichtempfindlichkeit der diazotierten Amine mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome wächst. So ist z. B. Diazobenzol weniger lichtempfindlich als Diazonaphthalin, dieses weniger empfindlich als Diazofluoren und Diazokarbazol.

Lichtempfindlichkeit von Leukobasen. Die Leukobasen sind farblose Körper, die durch Reduktion von Farbstoffen besonders der Triphenylmethanreihe entstehen und sich durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen von den Farbstoffen unterscheiden.

Es war den Chemikern längst bekannt, dass die Leukobasen sich am Lichte schneller als im Dunkeln oxydieren (färben). Eingehendere Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen publizierte zuerst O. Gros[1]). Er konstatierte unter anderem, dass die Leukobasen besonders stark durch diejenigen Strahlen gefärbt werden, die dem jeweils entstehenden Farbstoff komplementär sind. Es wirkt also der entstehende Farbstoff bei dieser Reaktion als optischer Sensibilisator. Ein auf der Lichtempfindlichkeit der Leukobasen beruhendes, Pinachromie genanntes Kopierverfahren wurde im Jahre 1904 von den Höchster Farbwerken angegeben.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1901, 157.

Durch Belichten von mit Leukobasen getränkten Papieren erhält man nur sehr schwach gefärbte, praktisch völlig unbrauchbare Kopien. Setzt man den Leukokörpern jedoch gewisse stickstoff-sauerstoffhaltige Verbindungen zu, so geht die Farbstoffbildung ausserordentlich viel schneller und intensiver vor sich. Als besonders wirksam erwiesen sich die Salpetersäureester mehrwertiger Alkohole, wie Nitroglyzerin und Nitromannit. Chinolin und seine Homologen wirken bei den meisten Leukobasen ebenfalls stark beschleunigend auf die Oxydation am Lichte. Offenbar handelt es sich hier um einen katalytischen Vorgang, denn chemisch ist diese merkwürdige Tatsache nicht recht zu erklären. Die Fixierung der kopierten Bilder geschieht am besten mit Benzol, Chloroform oder einer etwa zehnprozentigen Lösung von Monochloressigsäure.

Die Pinachromie hat keine praktische Bedeutung erlangt, da die Leukobasen meist zu wenig beständig, die erhaltenen Bilder nicht genügend lichtecht sind. Immerhin ist dieses Verfahren von grossem Interesse, weil es das einzige ist, welches photographische Bilder in verschiedensten Farben durch direkte Belichtung herzustellen gestattet.

Die Veränderung der Farbstoffe im Lichte. Seit Jahrtausenden weiss man, dass die meisten Pflanzenfarbstoffe im Lichte verschiessen. Dass dieses Verschiessen nicht eine Wärmewirkung sei, ging daraus hervor, das Wärme allein es nicht bewirkte und dass die beschatteten Falten gefärbter Zeuge ihre Farbe behielten. Es gründet sich darauf der uralte Prozess der Leinen- und Wachsbleiche. Bei ersterer wird der graue Farbstoff des Flachses durch Einfluss der Luft, des Wassers und der Sonne löslich gemacht und dann durch Kochen in Lauge entfernt. Der Prozess ist ein oberflächlicher, daher muss derselbe öfter wiederholt werden, damit die Wirkung in das Gespinst hineindringt. Ähnlich ist es bei der Wachsbleiche, wo die durch Schmelzung und Giessen auf einer im Wasser sich drehenden Rolle hergestellten Wachsspähne in flachen Horden dem Lichte ausgesetzt werden. Die dadurch oberflächlich gebleichten Massen werden dann geschmolzen, wieder in Spähne verwandelt und von neuem der Sonne exponiert, bis sie endlich durch und durch gebleicht sind. Hier ist die Bleichung durch das Licht ein technischer Vorteil. Selbst bei der Chlorbleiche offenbart sich der günstige Einfluss des Lichtes.[1]) Anders ist es der Fall bei den übrigen Farbstoffen.

Die meisten Blumenfarbstoffe bleichen im Lichte, wenn sie auf

1) Wilson, Jahresb. f. Ch. 1859, S. 34.

Papier ausgebreitet werden. Auch viele zum Färben benutzte Stoffe sind mehr oder weniger lichtempfindlich, d. h. unecht. An den festen Farbstoffen merkt man von solcher Bleichung nur wenig. Sie tritt erst hervor, wenn sie in sehr verdünnten Lösungen, oder in verdünntem Zustande auf Gewebe getragen (Papier, Wolle, Seide) dem Lichte ausgesetzt werden. Absolut echt scheint eigentlich kein organicher Farbstoff zu sein. Chevreul fand, dass Indigo, Orseille, Safflor bei Abwesenheit von Luft beständig sind, aber nicht bei Luftzutritt. Feuchtigkeit begünstigt die Bleichung (daher auch das Besprengen bei der Leinwandbleiche[1]). Auch beobachtete Chevreul bereits den Einfluss des Faserstoffes auf die Lichtempfindlichkeit. Ebenso ist die Beize von grosser Wirkung.

Herschel konstatierte, dass die Bleichung der Blumenfarben in solchem Lichte am raschesten erfolgt, welches zu der Farbe der Blumen komplementär ist; so bleichen gelbe Blumenfarbstoffe vorzugsweise im blauen Lichte, violette im grünen, blaue im rotgelben Lichte.

Das photochemische Absorptionsgesetz. Hier kommt nun der Zusammenhang zwischen Absorption und Chemismus, den der ältere Dräper für Daguerreplatten, Schultz-Sellack für die drei Silberhaloidsalze und H. W. Vogel für die photochemisch zersetzbaren Körper überhaupt zuerst nachwiesen, zum Vorschein; denn gerade die komplementären Strahlen sind es, die von den betreffenden Pflanzenfarbstoffen optisch absorbiert (verschluckt) werden und daraus folgt der Satz: Nur diejenigen Strahlen wirken chemisch auf einen Körper, welche von demselben absorbiert werden. Natürlich bedingt aber die optische Absorption keineswegs immer eine chemische Wirkung. Dieses Gesetz ist erst in jüngster Zeit vollständig gewürdigt worden. Nach demselben können alle Strahlengattungen chemisch wirken. Die Annahme besonders chemisch wirksamer Strahlen ist unzulässig; wenn die blauen und violetten Strahlen früher als solche galten, so rührt das daher, dass Silbersalze hauptsächlich jene Strahlen absorbieren, dass man aber fälschlicherweise diesen einzelnen Fall verallgemeinerte.

Das Prinzip der Farbenempfindlichkeit. H. W. Vogel wies bereits 1873 nach, dass bei der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze nicht allein ihre eigene Absorption, sondern auch die Absorption beigemengter Substanzen eine Rolle spielen können. Färbt man z. B. Bromsilber oder Chlorsilber schwach mit lichtempfindlichen Stoffen (Korallin, Aldehydgrün), welche das gelbe bzw. rote Licht absorbieren,

1) Dingler **65**, S. 63; **134**, S. 297; **151**, S. 440.

so wird dadurch das Bromsilber gelb-, bzw. rotempfindlich. So ist es gelungen, das früher nur blauempfindliche Bromsilber für alle Strahlen des Spektrums empfindlich zu machen. Man bezeichnet diese Erscheinung, auf der die moderne orthochromatische Photographie beruht, als optische Sensibilisierung.

Hierher gehört auch eine Beobachtung Pinnows, die in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 34, 2528, publiziert wurde. Pinnow fand, dass gewisse Substanzen die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen des Fluoresceïns, Akridinsulfats, Chininbisulfats, Anthracens und β-Naphthylamins vermindern. Alle diese Substanzen erwiesen sich als lichtempfindlich. So setzt z. B. Jodkalium, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure die Fluorescenzhelligkeit des Chininbisulfats herab. Andererseits wird die Zersetzung von Jodwasserstoffsäure oder einer wässerigen Lösung von $KJ + H_2SO_4$ am Lichte durch Beimengung von Chininbisulfat oder Akridinsulfat gesteigert, weil diese fluoreszierenden Körper als optische Sensibilisatoren wirken. Die Verminderung der Fluorescenzhelligkeit der genannten Stoffe erklärt Pinnow damit, dass HBr, HJ usw., weil sie lichtempfindlich sind, einen Teil des Lichtes absorbieren. Auf eine Veränderung des Dissoziationsgrades kann die Änderung der Helligkeit fluorescierender Lösungen nicht zurückgeführt werden, weil sonst auch Schwefelsäure (beim Chininbisulfat) in gleicher Weise wirken müsste, was nicht der Fall ist.

Unterstützt man die Wirkung des Lichtes auf einen Körper durch Beimengung solcher Substanzen, die eines der bei der Belichtung entstehenden Produkte (z. B. Cl, Br, O) binden, so wird die dadurch erzielte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als chemische Sensibilisierung bezeichnet. Die Lichtwirkung wird in diesem Falle dadurch unterstützt, dass die Rückbildung des lichtempfindlichen Körpers aus seinen Spaltungsprodukten unmöglich gemacht wird.

Die Lichtechtheit der Farbstoffe. Die mannigfachen, in früherer Zeit verwendeten Farbstoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind durch die Fortschritte der organischen Chemie immer mehr verdrängt worden. Saflor, Orseille, Cochenille-Karmin wurden durch schönere und billigere Surrogate ersetzt, andere Farbstoffe, wie Krapp und Indigo, auf synthetischem Wege in reinster Form herge[illegible]. Während das künstliche Alizarin den natürlichen Krapp sch[illegible] ständig aus der Färberei verdrängt hat, ist dieser Prozess noch im Gange. Wie man aufgehört hat, Krapp [illegible] werden auch bald die Indigofelder verschwinden, da

kurrenz mit den Schmelzkesseln der chemischen Fabriken nicht auszuhalten vermögen.

Das Ausgangsmaterial für alle künstlichen Farbstoffe bildet der Steinkohlenteer bzw. die im Teer in relativ geringen Mengen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen. Andere Kohlenwasserstoffe spielen in der Teerfarbenindustrie nur eine untergeordnete Rolle. Im grossen Publikum werden die künstlichen Farbstoffe meist Anilinfarben genannt, weil diese Base die ersten organischen Farbstoffe lieferte.

Zwei Eigenschaften wurden den Anilinfarben bald ganz allgemein zugeschrieben: Lichtunechtheit und Giftigkeit. Dieses Vorurteil besteht merkwürdigerweise heute noch. In der Tat gibt es unter den Teerfarbstoffen neben sehr echten, solche von ausserordentlicher Lichtempfindlichkeit. Während man aber im Lauf der Jahrhunderte unter den Farbstoffen, die die Pflanzen- und Tierwelt bot, eine Auswahl getroffen hatte, und nur diejenigen zu benutzen pflegte, die sich erfahrungsgemäss durch besondere Echtheit auszeichneten, wurde zunächst jeder neu entdeckte Anilinfarbstoff, weil er das Auge durch seine Pracht blendete, der Färberei dienstbar gemacht. Da gerade die ersten Teerfarben der Klasse der basischen Farbstoffe angehörten, deren Vertreter sich durch besondere Lichtunechtheit auszeichnen, galten bald alle „Anilinfarben“ als unecht Man vergisst gar zu leicht, dass durch die Fortschritte der organischen Chemie die echtesten natürlichen Farbstoffe Krapp (Alizarin) und Indigo zu „Anilinfarben“ degradiert worden sind, und dabei nichts von ihrer Echtheit eingebüsst haben. Ja, es gibt schon eine ganze Reihe von Teerfarbstoffen, die die besten natürlichen Farbstoffe an Lichtechtheit weit übertreffen. Trotzdem wird es noch lange dauern, bis das Vorurteil von der Lichtunechtheit der Anilinfarben verschwunden oder billigerweise auf die besonders lebhaften und glänzendsten Farben beschränkt ist, deren Echtheit in der Tat fast immer sehr zu wünschen übrig lässt. Die weitverbreitete Ansicht, dass die Anilinfarben äusserst giftig seien, stammt daher, dass einer der ersten künstlichen Farbstoffe, das Fuchsin, häufig von seiner Darstellung her etwas arsenige Säure enthielt. Obgleich in der Teerfarbenfabrikation längst keine Arsensäure mehr verwendet wird, bleibt dieses Vorurteil bestehen, und man kann täglich in den Zeitungen lesen oder von gebildeten Leuten hören, dass jemand sich eine Blutvergiftung zugezogen habe, weil seine Strümpfe mit „Anilinfarben“ gefärbt seien, oder weil er eine mit Anilinfarben gefärbte Süssigkeit gegessen. In der Tat müssten die Teerfarben zu den

furchtbarsten Giften gehören, wenn die minimalen Quantitäten, die zum Färben eines Kleidungsstückes oder eines Konfektes nötig sind, toxische Wirkungen hervorzubringen vermöchten. Man hat neuerdings sogar gewisse Anilinfarbstoffe mit bestem Erfolg als Desinfektionsmittel für offene Wunden verwandt — im Publikum wird aber das Vorurteil von der Giftigkeit dieser Körper noch lange bestehen bleiben.

Die Lichtechtheit der auf Geweben fixierten Farbstoffe hängt nicht nur von der Natur, sondern auch von der Menge des auf der Faser fixierten Farbstoffes ab. Letzterer Umstand darf bei vergleichenden Versuchen über die Lichtechtheit von Farbstoffen nicht ausser acht gelassen werden. Es ist auch weiter notwendig, die Stoffproben zu derselben Zeit der Sonne auszusetzen, da nicht nur die Sonne eine mehr oder weniger grosse Intensität haben kann, sondern auch der Zustand der Luft das Versuchsergebnis beeinflusst. Setzt man der Sonne gefärbte Stoffe aus in Flaschen, von denen die eine Chlorkalcium oder ein anderes Trockenmittel, die andere etwas Wasser enthält, so zeigt sich, dass die in der feuchten Luft befindlichen Gewebe viel schneller entfärbt werden als diejenigen in der trockenen Luft. Hiernach befördert die Luftfeuchtigkeit die Wirkung des Lichtes. Dieser Umstand erklärt die seit lange bekannte Erscheinung, dass gefärbte Stoffe am Meeresufer sich schneller entfärben, als im Innern der Kontinente.

Nach H. W. Vogels Beobachtungen ist es zweifellos, dass manche Farbstoffe durch Oxydation bleichen, andere durch Reduktion.

Weigels Färberei-Musterztg. (37, 321; 828) berichtet nach dem Centr.-Bl. f. Text.-Ind. über Versuche mit natürlichen und neuen künstlichen Farbstoffen zur Prüfung sowohl ihrer Lichtechtheit als auch des Einflusses, den die zur Befestigung angewandte Beize auf diese ausübt. Baumwollstoffe, die mit Tonerde, Zinn-, Chrom- und Eisensalzen gebeizt waren, wurden dann unter möglichst gleichen Bedingungen mit folgenden Farbstoffen ausgefärbt: Blauholz, Rotholz, Cochenille, Kurkuma, Querzitron, Gelbholz, Gelbbeeren von natürlichen, Anthrazenbraun, Alizarinschwarz S, Galloflavin von künstlichen Farbstoffen. Von den gefärbten Stoffen wurden Proben in gleicher Weise vier Wochen lang belichtet und dann mit den unbelichteten Proben verglichen. Die Resultate gibt folgende Tabelle mit den Ausdrücken: sehr gut, recht gut, mittelgut, schlecht, sehr schlecht, für die verschiedenen Abstufungen der Lichtechtheit.

Farbstoff	Tonerde-beize	Zinnbeize	Chrombeize	Eisenbeize
Blauholz .	gut	schlecht, ins Bräunliche	schlecht	sehr gut
Rotholz . .	schlecht	sehr schlecht, blass fleischfarben	schlecht	mittelgut
Cochenille .	schlecht	sehr schlecht, blass fleischfarben	schlecht, grau	gut
Kurkuma .	sehr schlecht fast ganz gebleicht	sehr schlecht, fast ganz gebleicht	schlecht graulich	mittelgut
Querzitron .	bräunlich geworden	dunkler, chamoisfarben geworden	sehr gut	sehr gut
Gelbholz .	sehr schlecht	sehr schlecht, fast ganz gebleicht	schlecht	sehr gut
Gelbbeeren	gut, etwas gedunkelt	schlecht, chamoisfarben geworden	sehr gut etwas gedunkelt	sehr gut
Anthrazenbraun . .	mittelgut	mittelgut	recht gut	recht gut
Alizarinschwarz S	mittelgut	schlecht	recht gut	mittelgut, bräunlich geworden
Galloflavin	auffallend dunkelbraun	sehr schlecht, Farbe fast ganz verblasst und bräunlich	mittelgut	recht gut

Man ersieht daraus, dass die Färbungen mit Eisenbeizen im allgemeinen die lichtechtesten sind. Anthrazenbraun kann als nahezu lichtecht bezeichnet werden, das Alizarinschwarz S hingegen, welches beim Färben nur graue Farbe erzeugt, scheint mehr für Druck geeignet zu sein. Alizarinschwarz SW gab auf Schafwolle mit Chrombeize ein schön intensives Schwarz, das dem Lichte vier Wochen lang gut widerstand.

Eine andere Versuchsreihe erstreckte sich auf die verschiedenen künstlichen und natürlichen gelben Farbstoffe; dabei wurden die sauren Farbstoffe mit den metallischen Beizen auf Baumwolle befestigt, die ihre charakteristische Färbung nicht veränderten, die basischen nach dem gewöhnlichen Tannin-Brechweinsteinverfahren befestigt, das Kanarin und Chrysamin aus alkalischem Bade direkt auf Baumwolle gefärbt. Es wurde wieder vier Wochen belichtet.

Farbstoff	Beize	Widersteht dem Lichte
Kurkuma	Zinn	sehr schlecht
Querzitron	"	mittelgut, wird dunkler chamoisfarben
Gelbholz	"	sehr schlecht
Gelbbeeren . . .	"	schlecht, wird chamoisfarben
Chinolingelb .	Tannin-Brechweinstein	recht gut
Flavanilin	" "	mittelgut, wird dunkler, bräunlich
Galloflavin . . .	Zinn	sehr schlecht
Auramin O . . .	Tannin-Brechweinstein	sehr gut
Kanarin	, ohne Beize	gut
Chrysamin . . .	" "	sehr gut

Wie man sieht, zeigen sich die künstlichen gelben Farbstoffe lichtechter als die natürlichen. Das Tartrazin sowie das Brillantgelb S sind nur für Schafwolle verwendbar, erwiesen sich darauf aber vier Wochen lang dem Lichte gegenüber völlig widerstandsfähig.

Zu den lichtunechtesten Farbstoffen gehören die Isocyanine und Cyanine (Chinolinblau) und das Isochinolinrot, die im Sonnenlicht schon nach etwa einer halben Stunde verblassen. Diese Farbstoffe werden wir später noch als wichtige Sensibilisatoren kennen lernen. Eine von Dr. Besthorn entdeckte Klasse von Farbstoffen[1]) übertrifft die genannten noch weit an Lichtempfindlichkeit. Besthorn erhielt diese Farbstoffe bei der Einwirkung von Essigsäure- oder Benzoesäureanhydrid auf Chinaldin-α-Karbonsäuren. Sie sind so enorm lichtempfindlich, dass die tief roten prachtvoll fluoreszierenden Lösungen in Alkohol oder besonders in Benzol im Sonnenlicht in 1–2 Minuten völlig entfärbt werden.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der Lichtechtheit älterer und neuerer Farbstoffe. Die Lichtechtheit ist in Zahlen ausgedrückt, und zwar bedeutet:

1. Keine merkliche Änderung nach 1 Monat.
2. Geringe Änderung erst nach 1 Monat.
3. Starkere Änderung nach 1 Monat; nach 14 Tagen schon eine Änderung bemerkbar.

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. 37, 1236.

4. Nach 14 Tagen starke Änderung.
5. Nach 3—7 Tagen starke Änderung, nach 1 Monat völlig verblichen.

Die Färbungen wurden im Freien, im Sommer gegen Süden belichtet. Die mit B bezeichneten Farbstoffe wurden durch Beizen auf der Faser fixiert.

Gelbe Farbstoffe:

Auramin (auf Wolle)	3—4	Naphttholgelb S	4—5
Phosphin (auf Wolle)	4—5	Chrysophenin	2—1
Echtlichtgelb	2	B Chrysoidin	4
Tartrazin	2—3	B Beizengelb	2—1
Chinolingelb	3—4		

Rote Farbstoffe:

Fuchsin	4—5	die meisten Ponceaus	3
B Fuchsin	4	Palatinscharlach	2
B Safranin	3	Kongorot	3
Eosin	5	Brillant-Croceïn	2
Erythrosin	5	Azofuchsin	2—3
Rhodamin B	3	B Alizarin	1—2
Orange G	2—3	B Chromotrop F 4 B	1—2

Blaue Farbstoffe:

Methylviolett	4—5	Alizarinblau	2
Echtsäureviolett	2—3	Brillantalizarincyanin	1—2
Säureviolett	4—5	B Methylenblau	2
Alkaliblau	3	Immedialblau	1—2
Patentblau	3	Blauholz	5
Indigokarmin	4	Alizarinsaphirol	1—2
Indigo (küpe)	1		

Grüne Farbstoffe:

Brillantgrün	4	Naphtholgrün	1—2
Säuregrün	4	Alizarincyaningrün	2—1

Braune und schwarze Farbstoffe:

B Vesuvin	4	Diamantschwarz	1—2
Sulfogenbraun	1	Immedialschwarz	1

Man ersieht aus dieser Tabelle zur Genüge, dass unter den künstlichen Farbstoffen manche die natürlichen an Echtheit übertreffen.

Wie wir schon oben erwähnten, ist die als Farbstoffträger

dienende Faser, die Art der Fixierung des Farbstoffs und die Intensität der Färbung von grossem Einfluss auf die Lichtechtheit. So ist beispielsweise das Methylenblau auf Wolle gefärbt sehr unecht, sehr echt dagegen auf Baumwolle. Naphtholgelb ist ebenfalls auf Wolle wenig lichtecht, als Lackfarbe dagegen sehr echt. Die sogenannten Lackfarben bestehen meist aus Baryumsulfat, Tonerdehydrat oder Kaolin, die mit löslichen Teerfarbstoffen angefärbt sind. Auch bei diesen Farblacken ist die Art der Fixierung des Farbstoffs auf dem anorganischen Substrat von grossem Einfluss auf die Lichtechtheit.

Interessante Ausführungen über die Lichtechtheit von Farbstoffen enthält ein Vortrag von O. N. Witt, den dieser ausgezeichnete Kenner der Farbchemie auf dem sechsten deutschen Färbertag hielt.

Aquarellfarben im Lichte. Über Aquarellfarbstoffe im Lichte hat Abney Versuche gemacht (Ph. News 1889, S. 348); Photogr. Mitteil. 1889, Juliheft I). Abney fertigte Glasröhren, wie Figur 7 zeigt, an, welche an beiden Enden offen sind; die Öffnung an dem nicht gebogenen Ende hat einen kleinen Korken mit grossem Loch. Wenn die Röhre aufgehängt war, konnte ein Luftstrom durch dieselbe gehen. Im Innern jeder Röhre waren Papierstreifen, welche mit Pigment versehen und durch farbige Tinten graduiert waren; im ganzen hatte man acht Tinten verwendet. Ein solcher Streifen wurde an dem einen Ende der Röhre befestigt und ein zweiter an dem anderen Ende. Die untere Hälfte der Röhre war mit einem dunklen Deckel bedeckt, um sie vor Sonnenlicht zu schützen, während die andere Hälfte offen dem Sonnenlichte ausgesetzt war.

Fig. 7.

Eine Reihe solcher Röhren, welche ungefähr 100 Farben, von welchen 39 einfache Farben waren, enthielten, wurden dem Lichte ausgesetzt. Zuerst wurde die Wirkung im August 1886 beobachtet. Es war dies nach einer Expositionszeit von vier Monaten. Es zeigte sich, dass viele der Farben bis zu einem gewissen Grade verblichen waren, obgleich nicht in einem solchen Masse, als erwartet worden war. Die erste Reihe von Beobachtungen wurde im März 1887 beendigt, nachdem die Röhren im ganzen ein Jahr und neun Monate an der Aussenseite des Laboratoriums in South Kensington dem Lichte ausgesetzt waren.

Zu den Röhren hatten Feuchtigkeit und Luft freien Zutritt. Wurde die Röhre erhitzt, so ging ein Luftstrom durch, ähnlich wie bei einem Schornstein.

Um zu wissen, inwieweit Feuchtigkeit und Luft bei dem Ver-

bleichen beteiligt ist, liess Abney Luft über verschiedene trocknende Materialien gehen und trocknete die Papiere und Röhren vollständig. Die Papiere wurden dann in enge Röhren, welche an einem Ende geschlossen waren, gebracht. Nachdem sie mit trockener Luft gefüllt waren, wurde das andere Ende zugesiegelt, dann die Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt. Ein Stück des Papiers war wie zuvor vor Licht geschützt. In den offenen Röhren (s. o.) waren nun von 39 einfachen Farben nur 12 unverändert. Tafel I zeigt die 39 einfachen Farben rücksichtlich ihrer Vergänglichkeit geordnet.

Tafel I.

Skala der Unechtheit in offenen Röhren (feuchte Luft).

Namen[1]	Namen	Namen	Namen
Karmin	Brown pink	Krapplack	Zitrongelb
Carmin lake	Indischgelb	Zinnober	Rohsienna
Krappurpur	Kadmiumgelb	Schweinf. Grün	Terre verte
Scharlach	Leitches Blau	Gebr. Umbraun	Chromoxyd
Paynes Grau	Karminviolett	Ockergelb	Preussisch
Neapelgelb	Purpurkarmin	Indischrot	Blau
Olivgrün	Sepia	Venetianer	Kobalt
Indigo	Aureolin	Rot	Französisch
Brown madder	Krapprosa	Gebrannte	Blau
Gummigutti	Permanentblau	Sienna	Ultramarin } zeigen keine Veränderung
Vandykebraun	Antwerpner Blau	Chromgelb } zeigen keine Veränderung	

Scharlach wird gewöhnlich als unveränderlich angenommen; aber hier stellte es sich heraus, dass bei jedem Versuch diese Farbe etwas dunkler geworden war. Die letzten Farben der Liste, Ockergelb, Indisch Rot usw. zeigten, nachdem sie 1 Jahr 9 Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, keine Veränderung. Sie blieben vollkommen unverändert zurück und können daher für Wasserfarben empfohlen werden.

In den verschlossenen Röhren mit trockener Luft waren von 38 Proben, welche ausgesetzt waren, 22 unverändert geblieben, so dass es augenscheinlich ist, dass die Feuchtigkeit bei dem Verbleichen eine Rolle spielt. (Siehe Tafel II.)

Die nächste Reihe war sehr interessant. Dieselbe Art von Röhren wurde genommen, mit Wasserstoff gefüllt und auch mit eben-

[1] Es sind hier zum Teil die englischen Namen beibehalten worden, soweit sie nicht sicher übersetzbar waren. Wir lassen ferner der Übersicht wegen auch die unorganischen Farbstoffe, welche eigentlich in spätere Kapitel gehören, in der Reihe stehen.

Tafel II.

Name der Farbe	Trockene Luft	Name der Farbe	Trockene Luft
Karmin	Verblichen nach 7 Tag.	Olivgrün	Keine Veränderung
Carmin lake	Vergangen nach 5 „	Antwerpner	Verblichen nach 3 Tag.
Scharlach	Verblichen und ge-	Blau	
	dunkelt	Preussisch-	Verblichen nach 5 „
Zinnober	Schwarz geworden	Blau	
Krapprosa	Keine Veränderung	Indigoblau	„ „ 7 „
Krapplack	„ „	Kobaltblau	Keine Veränderung
Indisch Rot	„ „	Französich	„ „
Venetianerrot	„ „	Blau	
Krappbraun	Verblichen nach 4 Tag.	Ultramarin	„ „
Gebrannte	Keine Veränderung	Leitches Blau	Verblichen nach 5 Tag.
Sienna		Permanent-	Keine Veränderung
Gummigutti	Verblichen nach 3 Tag.	Blau	
Aureolin	Keine Veränderung	Paynes Grau	„ „
Chromgelb	„ „	Karminviolett	Verblichen und braun
Kadmiumgelb	„	Karminpurpur	Verblichen
Ockergelb	„ „	Krappurpur	Verblichen nach 4 Tag.
Neapelgelb	„ „	Sepia	Keine Veränderung
Indischgelb	Verblichen nach 4 Tag	Vandykebraun	Sehr schwach ver-
Rote Sienna	Keine Veränderung		blichen
Schweinf. Grün	„ „	Gebr. Umbraun	Keine Veränderung
Erdgrün	„ „	Brown pink	Verblichen nach 4 Tag.
Chromoxyd			

soviel Feuchtigkeit, als Wasserstoff und Papier aufnahmen. Diese Tuben wurden dann geschlossen und dem Sonnenlichte lange Zeit ausgesetzt. Von 36 Farben blieben 22 unverändert zurück, dasselbe wie vorher.

Dann wurden Luft und Feuchtigkeit beseitigt mittels Luftpumpe und die Papiere verschlossen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass von 39 einfachen Farben nur 5 verändert waren. Die Veränderung war aber so gering, dass man fast sagen könnte, alle Farben bleiben im Vacuum vollkommen unverändert! Die fünf Farben, welche sich verändert hatten, waren Scharlach, Raw Sienna, Preussisch Blau, Purple madder und Sepia. Wir sind geneigt, Sepia als eines von den dauerndsten Pigmenten zu betrachten. In der Tat ist es aber veränderlich und wer Sepiazeichnungen aus früheren Jahrhunderten betrachtet, wird gewiss einen Unterschied bemerken. Durch diese erschöpfenden Versuche ergab sich das Resultat, dass sowohl Luft als Feuchtigkeit das Verbleichen bedingen. (Siehe Tafel III.)

Tafel III.

Name der Farbe	Im Vakuum
Karmin	Keine Veränderung
Karminlack	" "
Scharlach	" "
Zinnober	Schwarz geworden
Krapprosa	Keine Veränderung
Krapplack	" "
Indisch Rot	" "
Venetianer Rot	" "
Krappbraun	" "
Gebrannte Sienna	" "
Gummigutti	" "
Aureolin	" "
Chromgelb	" "
Kadmiumgelb	" "
Ockergelb	" "
Zitrongelb	" "
Neapelgelb	" "
Indisch Gelb	" "
Rohe Sienna	Wenig gedunkelt
Schweinfurter Grün	Keine Veränderung
Erdgrün	" "
Chromoxyd	" "
Olivgrün	" "
Antwerpner Blau	" "
Preussisch Blau	Sehr wenig verblichen
Indigoblau	Keine Veränderung
Kobaltblau	" "
Französisch Blau	" "
Ultramarin	" "
Leitches Blau	" "
Permanentblau	" "
Paynes Grau	" "
Karminviolett	Wenig gedunkelt
Karminpurpur	" "
Krapppurpur	Sehr wenig verändert
Sepia	Wenig geblichen
Vandykebraun	Keine Veränderung
Gebrannt Umbra	" "
Brown pink	" "
Indisch Gelb und Krapprosa	" "
Krapprosa und Rohe Sienna	" "
Rohe Sienna und Venetianer Rot	" "
Zinnober und Chromgelb	Gelber
Gebrannte Sienna und Neapelgelb	Sehr wenig verblichen
Indigo, Indisch Gelb, raw und gebrannte Sienna	Keine Veränderung

Tabelle III (Fortsetzung).

Name der Farbe	Im Vakuum
Indigo und Gummigutti	Blau geworden
Preussisch Blau und Gummigutti	Grün geworden
Gebrannte Sienna und Antwerpner Blau. . . .	Rot geworden
Rohe Sienna und Antwerpner Blau	Braun geworden
Preussisch Blau, rohe und gebrannte Sienna und Indisch Gelb.	„ „
Preussisch Blau und gebrannte Sienna	„ „
Indigo und Vandykebraun	Verblichen
Preussisch Blau und gebrannte Sienna	Braun geworden
Preussisch Blau und rohe Sienna	Rot geworden
Indigo- und rohe Sienna.	Keine Veränderung
Indigo und gebrannte Sienna	„ „
Indigo, rohe und gebrannte Sienna	„ „
Preussisch Blau und Vandykebraun	Braun geworden
Indigo und Venetianer Rot	Keine Veränderung
Preussisch Blau und Indisch Rot	Rot geworden
Indigo und Indisch Rot	Keine Veränderung
Preussisch Blau und Carmin lake	Fleischfarbig geworden
Antwerpner Blau und Crimson lake	„ „
Indigo, Venetianer Rot, Ockergelb	Keine Veränderung
Preussisch Blau, Ockergelb, Venetianer Rot. . .	Rot geworden

Eine andere Frage betrifft den Einfluss der Wärme. Abney stellte fest, dass der Unterschied zwischen den über kochendem Wasser ausgesetzten und den kalt exponierten Farben so gering war, dass man die Wirkung von Licht plus Hitze der Wirkung von Licht allein gleichstellen konnte, dass also die Wärme keinen wesentlichen Anteil an dem Verbleichen hat.

Abney hat noch einen anderen Versuch gemacht; das war die Lösung der Frage: Welches sind die Strahlen, welche das Verbleichen verursachen? Abney sagt in bezug auf das Farbenspektrum, dass das Bündel von Licht, welches durch den Spalt des Spektroskops geht, um das Spektrum zu bilden, ungewöhnlich klein ist. Für genaue Versuche sind nicht mehr als $^1/_{1000}$ Zoll Weite zu benutzen.[1]) Dieses gibt ein sehr lichtschwaches Farbenband.

Abney setzt deshalb Stücken von Papier unter gefärbtem Glase dem Lichte aus, und zwar unter rotem, blauem und auch weissem, und erhielt die Resultate, welche Tafel IV zeigt.

1) Hier geht Abney viel zu weit. Wir haben für Proben farbenempfindlicher Platten schon oft Spalte von $^1/_4$ *mm*, noch mehr $^1/_{100}$ Zoll mit Erfolg benutzt.

Tafel IV.

	Weiss	Blau	Grün	Rot
Krappurpur . . .	Verbl. nach 2	Verbl. nach 1	—	—
Antwerpner Blau	Kein Versuch	Verblichen	—	—
Leitches Blau . .	Wenig verbl.	Wenig verbl.	Gedunkelt	Gedunkelt
Karminviolett . .	Verbl. nach 1	Verbl. nach 1	—	—
Paynes Grau . .	„ „ 1	Blauer	Blau	—
Indigo	Kein Versuch	Verbl. nach 1	—	Wenig verbl.
Preussisch Blau .	„ „	Wenig verbl.	—	Sehr wenig verblichen
Krapprosa (2 Versuche)	Wenig gebl.	„ „	—	—
Brown pink . . .	Kein Versuch	Verbl. nach 3	—	—
Karminlack . .	„ „	Verblichen	Wenig verbl.	Wenig verbl.
Vandykebraun . .	„ „	Verbl. nach 1	—	—
Zinnober.	Gedunkelt	Sehr wenig gedunkelt	—	—
Karmin	Kein Versuch	Verbl. nach 3	Wenig verbl.	—
Gummigutti . . .	„ „	„ „ 1	—	—
Indisch Gelb. . .	„ „	Keine Veränd.	—	—
Sepia	Wird heller	Wird heller	—	—

Nach Abney ist die Verbleichung im Grün gering, im Rot weniger als im Grün und viel stärker unter blauem Glas als unter den beiden anderen. Blau und Weiss sind fast gleich wirksam.

Hier können wir Abney nicht beipflichten. Die aus Belichtung unter farbigen Gläsern gewonnenen Resultate haben nur einen sehr bedingten Wert; da gedachte Gläser neben ihren Hauptfarben, die das Auge allein empfindet, noch andere farbige Strahlen durchlassen, wie eine Prüfung mit dem Spektroskop deutlich zeigt.

Es ist nach dem Absorptionsgesetz zweifellos, dass jede Farbe in dem Lichte verbleicht, welche es absorbiert. Für die überaus leicht bleichenden Blumenfarbstoffe ist dies schon durch Herschels Versuche nachgewiesen (s. S. 61). Derselbe erkannte bereits, dass Blumenfarbstoffe in dem Lichte am schnellsten verbleichen, welches ihm komplementär ist. Gerade dieses Licht ist es aber welches absorbiert wird.

Abney sagt zum Schluss: Mineralfarben sind weit stabiler als Pflanzenfarben. Unter jenen Farben, welche unverändert geblieben sind oder sich sehr schwach nach der Lichtexposition von grösster Intensität verändert haben, ist ein grosser Teil zu Wasserfarben

brauchbar. Die Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoff ist in den meisten Fällen wesentlich für eine Veränderung, namentlich bei Pflanzenfarben. Der Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff befördert die Haltbarkeit.

Es mag noch erwähnt werden, dass jedes Pigment, wenn es im Vakuum dem Lichte ausgesetzt wird, unveränderlich ist. Diese Anzeigen geben die Richtung an, in welcher Versuche für die Erhaltung der Wasserfarben zu machen sind. Die Wirkung von Licht auf die Farbenmischungen ist, dass die unbeständige Farbe verschwindet und die beständige mehr zur Geltung kommt.

Über die Lichtechtheit von Lackfarben siehe Valenta, Österr. Chemiker-Zeitung 1900, S. 266.

Ausbleichverfahren. Dieses interessante Kopierverfahren beruht darauf, dass nach dem bereits mehrfach erwähnten Absorptionsgesetz lichtempfindliche Farbstoffe nur durch diejenigen Lichtstrahlen gebleicht werden, die sie absorbieren. Setzt man eine Schicht, die mit einem Gemisch von passend gewählten blauen, gelben und roten Farbstoffen gefärbt ist, unter einem farbigen Diapositiv dem Lichte aus, so wird der Bleichungsprozess so lange fortschreiten, bis die Schicht die Farben des Diapositivs angenommen hat. Um die Theorie und Praxis dieses Kopierverfahrens haben sich besonders O. Wiener, Dr. Neuhauss in Berlin, K. Worel in Graz und J. Szczepanik in Wien verdient gemacht. Neuhauss mischt seine Farbstoffe mit Gelatinelösung und steigert die Lichtempfindlichkeit der Schichten ausserordentlich durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumpersulfat[1]). Worel trägt die Farben direkt auf Papier auf und erhöht die Lichtempfindlichkeit durch ätherische Öle, namentlich Anisöl[2]). Szczepanik endlich stellt sein Kopiermaterial in der Weise her, dass er die Grundfarben nicht gemischt, sondern neben- oder übereinander auf Papier aufträgt. So soll eine bessere Farbenwiedergabe erzielt werden[3]). Die verschiedenen Erfinder behaupten, dass es ihnen gelungen sei, ihre Bilder vollkommen zu fixieren, d. h. lichtecht zu machen; Worel[4]) hat sogar so unechte Farbstoffe wie Viktoriablau und Primrose nach dem Fixieren durch volle 200 Stunden dem vollen Sonnenlicht des Hochsommers ausgesetzt, ohne auch nur das geringste Verbleichen beobachten zu können! Wie dem auch sei —

---

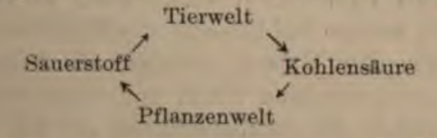
1) Eders Jahrbuch 16, 20. 17, 47. 18, 62. 19, 51.
2) Eders Jahrbuch 17, 68. 18, 42. 19, 7.
3) Eders Jahrbuch 18, 416.
4) Eders Jahrbuch 18, 46.

die Untersuchungen über das Ausbleichverfahren, namentlich die von Neuhauss, haben eine Fülle von interessanten Beobachtungen zutage gefördert, die vielleicht doch noch einmal Früchte tragen werden. Vorläufig werden die optimistischen Erwartungen, die die auf diesem Gebiet arbeitenden wenigen Forscher hegen, von dem photographischen Publikum jedenfalls nicht geteilt.

III. Einfluss des Lichtes auf den Lebensprozess der Pflanzen und Tiere.

Pflanzenatmung. Alle Muskelkraft der Menschen und Tiere, die Kraft der wachsenden Pflanzen und die Pferdestärken unserer Dampfmaschinen haben ihre Quelle direkt oder indirekt in einem einzigen photochemischen Prozess, der sich in den Zellen der lebenden Pflanzen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes abspielt.

Das ganze organische Leben der Natur ist an die Gegenwart des Sauerstoffs gebunden; es ist eine jedem Gebildeten geläufige Vorstellung, dass die Wärme und die Muskelkraft des tierischen Körpers von einem Verbrennungsprozess herrühren, der sich fortwährend beim Atmen in den Lungen abspielt. Die aufgenommene Nahrung, gleichgültig ob sie vegetabilischer oder animalischer Art ist, und in gewisser Weise auch den zum Atmen nötigen Sauerstoff verdanken wir ausschliesslich der Tätigkeit der Pflanzen. Durch das Atmen der Menschen und Tiere, durch die fortwährend auf der Erde verlaufenden Verwesungsprozesse und durch die zahllosen, täglich lodernden Feuer werden gewaltige Mengen von Sauerstoff der Atmosphäre entzogen und in Kohlendioxyd (Kohlensäure) übergeführt. Trotzdem hat sich die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft nicht merklich verändert, so lange wir zu analysieren verstehen. Tier- und Pflanzenwelt halten in bewundernswerter Weise das Gleichgewicht zwischen Sauerstoffverbrauch und Sauerstoffregenerierung aufrecht. Während die Tierwelt Sauerstoff ein- und Kohlensäure ausatmet, atmen die Pflanzen Kohlensäure ein und Sauerstoff aus. Es kommt ein Kreislauf zustande, den man durch folgendes Schema ausdrücken kann.



So ist das Stoffwechselprodukt der einen Hälfte der Natur die Lebensluft für die andere.

Während das Tier nur die in seiner Nahrung bereits aufge-

speicherte Energiemenge in Muskelkraft usw. umzusetzen vermag, sind die Pflanzen imstande, die von der Sonne zur Erde strömende Energie uns nutzbar zu machen. Diese Tätigkeit der Pflanzenwelt bildet die Brücke, die das Reich des Unorganischen mit dem Reiche des Organischen, das Leblose mit dem Lebendigen verbindet. Obgleich dieser „Assimilation" genannnte Vorgang von so ausserordentlicher Wichtigkeit ist, sind wir über den Chemismus desselben nur sehr wenig orientiert. Wir wissen nur, dass unter dem Einfluss des Lichtes die grünen Blätter der Pflanzen die Kohlensäure der Luft zersetzen, indem sie den Kohlenstoff absorbieren und den Sauerstoff frei machen. In auffallender Weise beobachtet man dies, wenn man eine Anzahl grüner Blätter in eine Glasglocke, die mit Kohlensäure angefüllt ist, bringt und dem Sonnenlichte aussetzt. Binnen kurzer Zeit ist die Kohlensäure zum Teil in Sauerstoff umgewandelt und ein glühender Spahn, der in der Kohlensäure erstickte, brennt in dem Glase mit heller Flamme. Der abgeschiedene Kohlenstoff wird zur Bildung von Kohlehydraten, namentlich Zucker und Stärke, und weiter zum Aufbau des Pflanzenkörpers verwendet. Bei Abschluss des Lichts atmen die Pflanzen genau wie die Tiere Sauerstoff ein und Kohlensäure aus, doch ist die Menge der so produzierten Kohlensäure verschwindend klein im Vergleich zu der im Licht zersetzten Kohlensäuremenge.

Es ist durch sehr genaue Untersuchungen nachgewiesen, dass die Menge der in den Zellen durch Zersetzung von Kohlensäure gebildeten Substanz von der Zahl der grünen Chlorophyllkörper abhängig ist, vorausgesetzt, dass diese in der Zelle so gelagert sind, dass keiner dem anderen Licht wegnimmt. Meist pflegen denn auch die Chlorophyllkörperchen die Gestalt von Körnchen zu haben, die, um das Licht möglichst auszunutzen, wie die Steine eines Mosaiks nebeneinander gruppiert sind und in dieser Anordnung den Wänden der Zellkammer anliegen. So schaffen die winzigen Chlorophyllkörnchen fortwährend ungeheure Werte und speichern in Form von Pflanzenleibern die Energie auf, die uns von der Sonne zufliesst. „Wenn wir einen Baumstamm verbrennen, so wird die lebendige Kraft der Sonne, welche bei Bildung des Zellstoffes und der anderen organischen Stoffe des Holzes seinerzeit in Spannkraft umgesetzt wurde, wieder zur lebendigen Kraft, und wenn wir Steinkohlen verbrennen, so werden die Sonnenstrahlen, die vor Jahrtausenden die Bildung organischer Pflanzensubstanz veranlassten und in der Steinkohle gefesselt waren, wieder frei, wärmen unsere Stuben, treiben

unsere Maschinen und bewegen unsere Dampfschiffe und Eisenbahnwagen.“ (Kerner von Marilaun).

Bei dem Assimilationsprozess sind keineswegs die stark brechbaren Strahlen die wirksamsten (wie in der Photographie), sondern die leuchtenden. Schon Hunt wies nach, dass Mentha viridis, Brassica oleracea und Mathiola incana unter gelbem und rotem Glas mehr Gas entwickeln als unter blauem; auf Salbei soll dagegen nach Hunt das gelbe Licht viel weniger günstig wirken. (?) Deherain erhielt bei Belichtung von Potamogeton crispus unter Wasser bei Anwendung von gelbem Licht 26,2 *ccm* Gas, bei Anwendung von blauem in derselben Zeit nur 5,8 *ccm*. Deherain und Maquenne zeigten, dass auch im künstlichen Licht die grünen Pflanzenteile CO_2 ein- und O ausatmen. Dies gilt für die leuchtenden Strahlen. Die chemisch wirksamen Strahlen dagegen veranlasssen Absorption von O und Entwicklung von CO_2. Timiriazeff wies durch sehr exakte Spektralversuche und Analysen nach, dass das gelbrote Licht zwischen B und C an Stelle des Absorptionsstreifs des Chlorophylls die stärkste Kohlensäurezerlegung ausübt. Engelmann hat seine Versuche bestätigt und dadurch wieder die Richtigkeit des photochemischen Absorptionsprinzips bekräftigt.

Macchiati[1]) gelang es kürzlich, aus grünen Pflanzenblättern ein Ferment zu extrahieren, welches die Assimilation der Kohlensäure beschleunigt. Die vom Ferment befreiten Blätter sind nicht mehr imstande, die Assimilation zu bewirken, auch das Ferment allein nicht. Die Versuche Macchiatis ergaben, dass das hauptsächlichste Agens bei der Assimilation durch Chlorophyll ein lösliches Ferment (Enzym) ist, und dass der Chlorophyllfarbstoff die Rolle eines chemischen Sensibilisators zu spielen scheint.

Kerner von Marilaun erwähnt in seinem „Pflanzenleben“, II. Aufl I. S. 367, bereits, dass die blauen und violetten Strahlen die Zersetzung, d. h. die Veratmung der Kohlehydrate in der Pflanze befördern und dass die Strahlen geringerer Brechbarkeit die Reduktion der Kohlensäure und die Bildung von Kohlehydraten begünstigen. Die Bedeutung des Chlorophylls ist daher eine doppelte: erstens ein Zurückhalten oder Auslöschen jener Strahlen, welche das Entstehen der unter dem Namen Kohlehydrate bekannten Verbindungen verhindern könnten (also eine Filter- oder Schirmwirkung), zweitens die Umwandlung der Strahlen mit geringer Schwingungsdauer in solche mit grosser Schwingungsdauer, welche auf die Bildung von Zucker

1) Comptes-rendus 135, 1128. Zeitschrift für physiologische Chemie 49, 247.

und Stärke erfahrungsgemäss am günstigsten wirken (sensibilisierende Wirkung).

So wird von den Sonnenstrahlen, die auf die Erde fallen, nur der kleine Bruchteil für uns ausgenutzt, der auf grüne Pflanzenblätter trifft, und von diesem Bruchteil wieder nur die roten und gelben Strahlen, die vom Chlorophyll absorbiert werden. Wenn man überlegt, um welche enormen Werte es sich hier handelt, wäre es schon der Mühe wert, auch andere Gattungen von Sonnenstrahlen für die Aufspeicherung von Sonnenenergie auf unserer Erde nutzbar zu machen.

Keimung — Farbenbildung. Weisses Licht verlangsamt erheblich die Keimung von Samen, selbst wenn diese vom Boden bedeckt sind. Daher pflegt man die Keimböden der Brauereien dunkel zu halten. Hunt wies nach, dass die verschiedenen farbigen Strahlen sehr verschieden auf die Keimung wirken. Gelbes, rotes und grünes Licht wirken hindernd auf die Keimung, blaues Licht dagegen, wie es durch eine Kupferoxydammonlösung geht, befördert dieselbe, so dass unter solchem Licht die Keimung viel rascher erfolgt, als im Dunkeln. Diese Wirkung erfolgt selbst bei Bedeckung der Samen mit Erde.

Während aber Sennebier, Jungenhorusz und de Candolle die Wirkung des Lichtes bei der Keimung als nachteilig betrachten, erachten sie Saussure und Mayer als indifferent. Pauchon hat neuerdings diesen Punkt untersucht und widersprechende Resultate erhalten. Bei Versuchen über die Sauerstoffmengen, die beim Keimen absorbiert werden, fand Pauchon, dass dieselben mit der Belichtung wachsen. (Compt. rend. T. XCI. 692.) Die Sache bedarf noch weiterer Aufklärung.

Die Bildung der Farben in den Blättern und Blumen erfolgt nur unter Einfluss des Lichtes. Im Keller wachsende Kartoffelkeime sind farblos und enthalten Solanin, welches sich im Lichte nicht bildet. Auch die Keime anderer Pflanzen, die sich im dunkeln Keller bilden erscheinen krankhaft, farblos und blass (etioliert) und erst durch die Wirkung des Lichtes erzeugen sich jene köstlichen Massen von Grün, jene wunderbare Farbenskala der Blumenblätter, welche Felder, Wald und Wiesen schmücken. Dass Pflanzenteile beim Abschluss des Sonnenlichtes weiss bleiben, bemerkte schon Aristoteles im vierten Jahrhundert vor Christi.

Die Blätter der Blüten entwickeln ihre Farbe auch im Dunkeln, falls die grünen Blätter dem Lichte ausgesetzt sind; nur Hyacinthus orientalis bedarf zur Entwicklung des Lichtes (Sachs). Das Grün

der Koniferennadeln bedarf zu seiner Entwicklung des Lichtes aber nicht.

Ins Dunkle gebracht, verkümmern gesunde Pflanzen bald, und unwillkürlich strecken sie ihre Zweige nach der Lichtöffnung hin, die sich in dem dunkeln Raume darbietet. Man darf jedoch nicht glauben, dass das Wohlbefinden und das Gedeihen der Pflanzen mit der Steigerung der Lichtintensität fortwährend zunehmen müsste. Das ist durchaus nicht der Fall, denn durch ein Übermass von Licht werden die Chlorophyllkörner in ihrer Tätigkeit gestört und eventuell sogar getötet. Es existiert offenbar ein für verschiedene Pflanzen verschiedenes Optimum von Lichtintensität, das für die Entwicklung der Pflanze am günstigsten ist. Wird dieses Optimum überschritten, so sucht sich die Pflanze durch filzige Überzüge oder durch Bildung von lichtverschluckenden Farbstoffen gegen das intensive Licht zu schützen, genau wie sie beim mangelnden Licht bestrebt ist, durch zweckmässige Anordnung der Blätter und der Chlorophyllkörnchen in den Zellen die kostbaren Strahlen möglichst auszunutzen.

Zuckerbildung durch das Licht in der Runkelrübe. Dass die Bildung des Zuckers, welchen man in den Wurzeln der Runkelrübe findet, in den Blättern unter dem Einflusse des Lichtes erfolge, hat Aimé Girard durch jahrelange Beobachtungen ermittelt. Den Einfluss des Lichtes auf diese Zuckerbildung hat er noch klarer erwiesen durch Versuche, die er im Sommer 1888 ausgeführt hat. Sie bestanden darin, dass er vom 15. August bis zum 6. September, während welcher Zeit der Himmel oft bedeckt und das Wetter mehrfach stürmisch gewesen, den Gehalt der Blätter an Wasser, Saccharose, reduzierendem Zucker, organischen Stoffen und Mineralsubstanzen um vier Uhr nachmittags und vier Uhr morgens bestimmte.

Die Vergleichung der hierbei gefundenen Zahlen lehrt einerseits die Bildung der Saccharose in den Blattspreiten während des Tages, andererseits die Auswanderung derselben in den Stamm während der Nacht. So gering auch der Saccharosegehalt am Ende des Tages gewesen, um vier Uhr morgens war er stets fast auf die Hälfte zurückgegangen. Die Menge des reduzierenden Zuckers hingegen war am Tage und in der Nacht nicht sehr verschieden.

„Die Beteiligung des Lichtes an der Bildung der Saccharose, die direkte Erzeugung derselben in den Blattspreiten der Rübe, ihre Auswanderung nach dem Stamme durch die Blattstiele, können also nun als sicher festgestellte Tatsachen betrachtet werden." (Comptes rend. T. XCIX, S. 808, durch Naturf.)

Eine Untersuchung über den Einfluss verschiedenfarbigen Lichtes

auf die Entwicklung der Zuckerrübe wurde von Stotmer und Stift in Wien angestellt[1]) und ergab folgendes: „Wie alle bisher in dieser Richtung untersuchten Pflanzen bedarf auch die Zuckerrübe zu ihrem Gedeihen ausschliesslich des gemischten Lichtes und ist daher auf das harmonische und einander bedingende Zusammenwirken der unterschiedlichen Leistungen der verschiedenen Lichtstrahlen angewiesen. Wenn es auch zweifellos ist, dass durch eine erhöhte Zufuhr gemischten, also Sonnenlichtes innerhalb bestimmter Grenzen der Zuckergehalt und Ertrag der Rübenpflanzen gesteigert werden kann, so ist es andererseits ausgeschlossen, durch einseitige Beleuchtung mittels bestimmter Lichtfarben denselben Effekt zu erzielen, geschweige diesen noch übertreffen zu können.“ Die Ergebnisse dieser Untersuchung stehen keineswegs im Widerspruch zu den zu Anfang dieses Kapitels angeführten Tatsachen: dort handelte es sich nur um den Assimilationsprozess, also nur um einen Teil der Lebenstätigkeit der Pflanze — hier jedoch um die gesamte Entwicklung der Pflanze.

Bacterium photometricum. Engelmann entdeckte ein Bakterium deren farbige Individuen sich durch ein sehr merkwürdiges Verhalten gegen das Spektrum auszeichnen und die Existenz einer ausgesprochenen Licht- und Farbenempfindung bei den niedrigsten Organismen beweisen. Haufwerke dieser Bakterien zeigen im Mikrospektrum zwei Absorptionsstreifen bei λ 525 und 600 und wahrscheinlich noch einen dritten in Ultrarot bei λ 0,85.

Sobald man auf eine Flüssigkeitsschicht, welche diese Bakterie enthält, ein objektives Spektrum projiziert, beginnt eine Wanderung der Tiere und häufen sie sich vorzugsweise auf der Stelle λ 0,85, etwas weniger auf λ 600 und am schwächsten auf λ 525 an, so dass diese Stellen als Absorptionsstreifen erscheinen. Dass dieselben den wirklichen Absorptionsstreifen entsprechen, beweist den Zusammenhang zwischen Absorption und Lebenserscheinungen (Pflügers Archiv f. Physiol. XXX, S. 95, 1882).

Wirkung des Lichtes auf Tiere. Aristoteles erwähnt bereits, dass menschliche Haut im Sonnenlichte braun wird. Moleschott und Fubini erklären auf Grund ihrer Experimente:

Das Licht regt den Stoffwechsel mächtig an; es vermehrt die Ausscheidung der Kohlensäure und die Aufnahme des Sauerstoffs. Die Betätigung des Atmens durch das Licht ist bei Amphibien, Vögeln, Säugetieren und bei Insekten dargetan.

Mit der chemischen Wirksamkeit des Lichtes wächst die Aus-

---

1) Eders Jahrb. 18, 235.

scheidung der Kohlensäure bei Warm- und Kaltblütern, mögen sie blind oder sehend sein. Blauviolettes Licht und rotes vermehren bei Vögeln und Säugetieren die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure, blauviolettes ungefähr ebenso stark wie weisses, rotes viel weniger stark. Bei Fröschen ist blauviolettes Licht verhältnismässig ebenso wirksam, rotes dagegen wirkungslos (Naturf. 1880).

Selbst Tiere und Menschen fühlen an sich die belebende Wirkung des Strahls nach langem Aufenthalt in dunklen Räumen, gleichviel ob in den Schachten der Erde oder in der halbjährigen Nacht der arktischen Regionen.

So übt der zitternde Äther auf die tote und lebendige Natur teils sichtbare, teils unsichtbare Wirkungen aus, die vielleicht weniger auffallend, aber dennoch in ihrer Totalität ebenso bedeutend sind als die Wirkungen der Wärme.

Zweiter Abschnitt.

Die Wirkung des Lichtes auf Metallverbindungen.

Im vorigen Kapitel haben wir einerseits Verbindungen, andererseits Zersetzungen unter Mithilfe des Lichtes vor sich gehen sehen. In bezug auf Metallverbindungen sind es hauptsächlich Zersetzungen, welche das Licht veranlasst, Reduktionen der Metalloxyde, Chloride, Bromide usw. zu Metallen, ev. Suboxyden, Subchloriden usw.

Die Wirkungen des Lichtes auf Metallverbindungen sind in vielen Stücken denen der Wärme analog. Es gibt Verbindungen, welche unmittelbar durch Wärme zersetzt werden, z. B. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, die durch blosse Erwärmung in ihre Bestandteile zerfallen; andere dagegen werden durch die Wärme nur zersetzt bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandteile verbindet, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Wasserstoff.

Ähnlich sind die Wirkungen des Lichtes. Gewisse Körper (wie Silberoxyd, Chlorsilber, Quecksilberoxyd) werden direkt durch das Licht zersetzt, andere nur bei Gegenwart eines Körpers, der sich

dabei mit einem der freiwerdenden Bestandteile verbindet, so z. B. Eisenchlorid, chromsaure Salze usw.; diese werden im Lichte zersetzt bei Gegenwart von organischen Substanzen (Äther, Papier usw.), welche die freiwerdenden Bestandteile (Sauerstoff oder Chlor) absorbieren; Wasser bei Gegenwart von Chlor, das sich mit dem entwickelten Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet (s. o.). Diese fremden Substanzen, welche die Zersetzung vieler Körper durch das Licht bedingen, spielen in der Photographie eine wichtige Rolle, selbst dann, wenn man mit einem direkt lichtempfindlichen Körper zu tun hat, da dessen Zersetzung bei Gegenwart solcher Substanzen eine viel energischere ist.

Man hat den tiefgehenden Einfluss dieser Beimengungen, welche selbst in sogen. chemisch reinen Körpern sich finden, früher vielfach verkannt, und daher kam es denn, dass die Angaben verschiedener Forscher über die Zersetzung mancher Körper im Lichte oft sehr verschieden ausfielen. So stritt man bis in die neueste Zeit darüber, ob Chlorsilber im Licht zu einem Subchlorür oder zu Metall reduziert werde. H. W. Vogel hat nachgewiesen, dass beides richtig ist, je nachdem man reines Chlorsilber oder Chlorsilber auf Papier gestrichen dem Licht exponiert. Die organische Papierfaser wirkt hierbei direkt oder indirekt Chlor absorbierend. Daher kommt der bedeutende Einfluss, den die Präparation des Papieres, des Kollodiums, der Gelatine usw. auf photographische Prozesse ausüben. Selbst die Spuren von Fällungsmitteln, welche gewöhnlich Niederschlägen anhaften, können von grösster Wirkung sein.

Man kann demnach die lichtempfindlichen Metallverbindungen in zwei Klassen teilen, in direkt lichtempfindliche, die für sich allein durch Wirkung des Lichtes zerlegt werden, und in indirekt lichtempfindliche, die nur bei Gegenwart eines Körpers zersetzt werden, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandteile verbindet.

Chastaing hat bei oxydierbaren Körpern, wie Manganoxydul, Eisenvitriol, arseniger Säure, gelbem Blutlaugensalz, Schwefelnatrium, Schwefelkalium auch eine oxydierende Wirkung des Lichtes beobachtet, indem die gedachten Körper sich unter dem Einfluss des Lichtes, namentlich des roten, viel rascher oxydieren als im Dunkeln. Violettes Licht soll dagegen die Reduktion verlangsamen;[1]) eine zweifelhafte Sache, indem Chastaing hier die Wirkung der Absorption ganz ausser acht gelassen hat (s. o.).

1) Photogr. Mitt., Sept. 1877.

I. Die Verbindungen der Leichtmetalle.

Von diesen sind nur wenige als lichtempfindlich bekannt. Direkt nachgewiesen ist die Lichtempfindlichkeit beim Jodkalium, Jodnatrium, Jodammon und Jodlithium, welche sich zwar teils im festen Zustande (wie Jodammon), teils in wässerigen Lösungen durch Einfluss des Lichtes unter Jodausscheidung und Oxydation zersetzen. Ohne Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure zersetzt sich Jodkalium nicht im Lichte (Battandier). Es ist wahrscheinlich, dass dies auch mit den so leicht zersetzbaren Jodverbindungen der Erdmetalle eintritt.

Nach Berridge zersetzen sich vollkommen reine Alkalijodide für sich am Licht nicht, wohl aber bei Gegenwart von Zellulose. (Annal. Phys. Chem. 96, 778).

Die Haloidsalze der Alkalien färben sich unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen intensiv blau bis violett. Wiedemann und Schmidt konnten nachweisen, dass bei diesem Prozess Halogen frei wird und nahmen daher an, dass die Färbung von Alkalisubchloriden herrührt. Abegg[1]) kommt jedoch auf Grund seiner Versuche zu dem Resultate, dass die durch die Kathodenstrahlen hervorgebrachte Färbung nicht chemischer Natur, sondern auf eine physikalische Veränderung der Salze zurückzuführen sei. Andere Forscher schliesslich nehmen an, dass die Färbung der Salze von Spuren der Alkalimetalle herrühren, die durch die Einwirkung der Kathodenstrahlen entstanden sind. In der Tat konnte Giesel dieselben Färbungen dadurch hervorrufen, dass er Alkalihaloïde im Dampf der Alkalimetalle auf Rotglut erhitzte. (Ber. d. chem. Ges. 30, 156).

II. Die Verbindungen der Schwermetalle.

Die höheren Oxydations- und Chlorungsstufen der edlen Metalle, Gold, Silber, Platin sowie von Kupfer, Eisen, Chrom und Uran zeigen sich in auffallendem Grade lichtempfindlich. Auf die Zersetzung, welche diese im Lichte erfahren, gründen sich die Mehrzahl der jetzt bekannten photographischen Prozesse.

Das Silber und seine Verbindungen. Das Silber liefert in seinen Verbindungen die wichtigsten Körper für die praktische Photographie; sie überragen alle anderen Körper in bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit, sie allein gewähren die Möglichkeit, in kurzer Zeit ein Bild in der Camera obscura zu erzeugen, welches durch nachfolgende Operationen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 118.

bis zum höchsten „Intensitätsgrade“ entwickelt werden kann, wozu die übrigen sensiblen Verbindungen bis jetzt wenig oder nicht geeignet befunden worden sind. Silber ist deshalb vor allem die Grundlage für den Negativprozess und, mit Rücksicht darauf, dass in den meisten Branchen der Photographie die Positive mit Silberpapier nach Negativen kopiert werden, ist Silber die Basis der gesamten Photographie überhaupt.

Für den Negativprozess ist vorläufig keine Aussicht vorhanden, dieses Metall durch ein anderes zu ersetzen; für den Positivprozess aber sind schon mit gutem Erfolg andere, später zu besprechende Metallverbindungen benutzt worden, obgleich in der Porträt- und Landschaftsphotographie die Silberpositive noch jetzt die herrschenden sind.

Das metallische Silber (Atomgewicht 108).

Das pulverige Silber ist für uns insofern von Wichtigkeit, als es in einer eigentümlichen Modifikation die Konturen und Halbschatten der Negativbilder einerseits, in innigem Gemenge mit organischer Substanz die Silberpositivbilder (Papierbilder) andererseits bildet.

Es ist eine Eigentümlichkeit gewisser Metalle, wie Gold, Platin, Silber, unter gewissen Umständen in pulverförmigem Zustande aufzutreten, in welchem sie den gewöhnlichen glänzenden und kompakten Metallen durchaus unähnlich sind. Am bekanntesten unter diesen pulverigen Metallen ist wohl das Goldpulver, das mit brauner Farbe glanzlos niederfällt, wenn Goldlösungen mit Eisenvitriol versetzt werden, dann das Platinschwarz, welches man aus Platinchlorür durch Eisenoxalat niederschlagen kann, ferner der glanzlose graue Platinschwamm. In ganz ähnlicher Form scheidet sich nun auch das Silber als glanzlose graue bis schwarze Masse bei verschiedenen Reduktionsprozessen aus.

Legt man z. B. ein Stück Zink in Chlorsilber und giesst verdünnte Säure darüber, so wird das weisse Chlorsilber sehr schnell reduziert, und man erhält eine schwammige Masse, welche beim Trocknen zu grauem Pulver zerfällt. Übergiesst man im Dunkeln Chlorsilber oder Bromsilber mit Pyrogalluslösung, so werden sie nicht angegriffen, fügt man aber Ammoniak hinzu oder irgend ein Alkali, oder übergiesst man sie mit einer Lösung von Ferooxalat in oxalsaurem Kali, so werden sie zu einer grauen Masse reduziert; diese ist ebenfalls metallisches Silber.

Die Silberentwicklung. Versetzt man ferner saure Silberauflösungen mit reduzierenden organischen Substanzen, z. B. mit

Gallussäure, Pyrogallussäure, so wird das Silbersalz zu Metall reduziert und fällt gemengt und oft dunkel gefärbt mit etwas organischer Substanz als schwarzes Pulver nieder. Dasselbe geschieht beim Versetzen der Silberlösungen mit Eisenvitriol oder mit Uranoxydulsalzen. Dieser Niederschlag ist es nun, welcher die Konturen unserer Kollodiumnegativbilder bildet. Wie eine Bleistiftzeichnung aus Graphit-, so besteht ein photographisches Kollodiumbild aus feinen Silberkörnchen. Man belichte eine zur Hälfte bedeckte, mit Jodsilber getränkte Kollodiumplatte, welche noch feucht ist von der anhängenden Höllensteinlösung, die zur Präparation gedient und übergiesse sie dann mit Eisenvitriollösung. Es bildet sich ein Niederschlag von grauem pulverigem Silber, dieser hängt sich merkwürdigerweise nur an alle belichteten Stellen, und diese färben sich dadurch dunkel. Wenn man eine Jodsilberkollodiumplatte in der Camera obscura exponiert, sieht man darauf anfangs nicht die Spur eines Bildes; dieses tritt erst durch Übergiessen der Platte mit Eisenvitriollösung hervor. Hat man die Höllensteinlösung aber abgewaschen, so erfolgt dieses nicht, weil hier das Material zur Erzeugung des pulverigen Silbers fehlt. Wohl aber entsteht dieser Niederschlag wieder, wenn man zu der Eisenvitriollösung einige Tropfen Silberlösung hinzusetzt und damit die gewaschene Platte übergiesst.

In der sauren Lösung, die Eisenvitriol und Silbernitrat enthält, besteht ein gewisser Spannungszustand, d. h. die Flüssigkeit verhält sich wie eine „übersättigte“ Lösung, die eine Zeitlang beständig ist, beim Hinzufügen eines noch so kleinen Keimes, in unserem Falle von Silber, jedoch sofort in den normalen Gleichgewichtszustand überzugehen beginnt. Ein Beispiel wird diese Erscheinung unserm Verständnis näher rücken: Wir lösen in warmem Wasser eine Quantität Kalisalpeter, die etwas grösser ist als die Menge, die bei 20° in dem Wasser gelöst bleiben wird. Die erhaltene warme Lösung können wir nun bis auf 20° abkühlen, ohne dass Krystallisation, d. h. die Abscheidung des überschüssigen Salpeters, eintritt. Giessen wir die übersättigte Lösung aber in ein Glas, dessen innere Wandungen wir mit einem Salpeterkristall gerieben haben, so genügen die minimalen Salpetermengen, die an der Wandung haften geblieben sind, um sofort auslösend auf die übersättigte Lösung einzuwirken: an den geriebenen Stellen beginnen sich Salpeterkrystalle abzuscheiden, die nach und nach über diese Stellen hinauswachsen. Wie der feste Salpeter auf die Salpeterlösung, so wirkt bei der photographischen Entwicklung eine minimale Silbermenge als auslösender Keim auf

die saure Eisenvitriol-Silberlösung. Den Silberkeim findet der Entwickler an den belichteten Stellen der photographischen Platte; genau so wie die Salpeterlösung nur dort feste Kristalle absetzte, wo Spuren von Salpeter haften geblieben waren, so scheidet der „physikalische" Entwickler nur an den belichteten Stellen der Platte metallisches Silber ab. Ob die Silberkeime in der Platte direkt durch das Licht gebildet wurden oder erst durch Einwirkung des Entwicklers auf eine am Licht entstandene Silberverbindung, ist zunächst gleichgültig.

Diesen Prozess der Hervorrufung des unsichtbaren photographischen Bildes, der zur Entwicklung der sogenannten nassen, d. h. von Silberlösung feuchten Kollodiumplatten stets angewendet wird, bezeichnet man als physikalische oder saure Entwicklung, weil das Silber aus sauren Lösungen gefällt wird und sich nur an die belichteten Stellen legt, ohne dass dieselben bei der Entwicklung chemisch verändert werden. Die physikalische Entwicklung hat ein Analogon in der Entwicklung der Daguerreotypbilder mit Quecksilberdämpfen (s. p. 4).

Nun können aber auch Platten ohne Gegenwart von Silberlösung entwickelt werden, selbst wenn sie nur Brom- oder Chlorsilber enthalten, wie die modernen Kollodium- und Gelatinemulsionplatten. Auch diese nehmen in der Camera obscura nur einen unsichtbaren Lichteindruck auf. Derselbe kann aber sofort kräftig sichtbar gemacht werden, wenn man die Platte mit einer Lösung übergiesst, die Chlorsilber resp. Bromsilber chemisch zu reduzieren vermag, z. B. alkalische Pyrogallussäure, Eisenoxalat, Hydrochinon, Paraamidophenol usw. Diese greifen zuerst die belichteten Stellen der Silberhaloide an und reduzieren sie zu metallischem pulverigen Silber. Diese Art Entwicklung nennt man die chemische Entwicklung, weil dabei die belichteten Stellen chemisch verändert werden. Früher hiess sie auch alkalische Entwicklung, weil man dazu alkalische Pyrogallussäure verwendete. Der Prozess der chemischen Entwicklung ist jedoch, wie wir später sehen werden, nicht so sehr verschieden von der physikalischen Entwicklung, wie es den Anschein haben möchte.

Wegen der Wichtigkeit der Silberniederschläge für die Photographie ist es nun notwendig, dieselben noch etwas spezieller zu besprechen.

Das Silber wird aus seinen Lösungen durch Eisenvitriol um so schneller gefällt, je konzentrierter und neutraler die Flüssigkeiten sind. Verdünnung, Säuren und organische Substanzen, wie Zucker, Gelatine usw., verlangsamen ihn. Der Niederschlag hat grosse Neigung,

sich an unreine oder rauhe Stellen des Glases zu hängen und liefert dadurch Flecke. Diese Umstände veranlassen uns, sehr rein geputzte Glasplatten in der Photographie anzuwenden, den Entwickler, d. h. die Eisenlösung anzusäuren und denselben verdünnt anzuwenden, um die Wirkung zu verlangsamen und besser kontrollieren zu können. Nicht selten setzt man organische Substanzen zu, wie Gelatine, Zucker, welche denselben Zweck haben und dem Entwickler eigentümliche Eigenschaften erteilen. Eine abnorme Erscheinung tritt ein, wenn die Silberlösung nicht neutral, sondern alkalisch ist. Mischt man sehr verdünnte Lösungen von Silber- und Eisensalz, so tritt anfangs keine Reaktion ein, setzt man aber nur einen Tropfen NH_3 hinzu, so färbt sich die ganze Flüssigkeit schwarz. Dieser schwarze Körper ist eine Verbindung von Silberoxydul mit Eisenoxyduloxyd ($Ag_4O + Fe_3O_4$); derselbe entsteht auch nicht selten in der photographischen Praxis durch Einfluss kalkhaltiger, alkalisch reagierender Wässer, und das ist ein zweiter Grund, warum man sowohl Silberbad als auch Entwickler ansäuert. Säuren zersetzen diesen schwarzen Niederschlag unter Ausscheidung von Silber, indem das Silberoxydul zerfällt.

Eine zweite Eigentümlichkeit dieser Silbereisenreaktion ist der Umstand, dass dieselbe keine ganz vollständige Zersetzung der Silbersalze hervorruft. Man kann einen noch so grossen Überschuss von Eisensalz zum Silbersalz setzen, immer bleibt ein Teil des Silbers unreduziert und offenbart sich durch Salzsäure. Die über dem Niederschlag stehende Mutterlauge gibt bei gewissem Verhältnis sowohl mit frischer Silberlösung als auch mit frischer Eisenlösung noch einen Niederschlag. Es herrscht also in derselben ein Gleichgewichtszustand, der sowohl durch erneuten Zusatz des einen wie des andern Salzes gestört wird.

Diese Erscheinung ist ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, dass das bei der Reduktion des Silbersalzes durch Eisenvitriol (Eisenoxydulsulfat oder Ferrosulfat) entstehende Eisenoxydsulfat (Ferrisulfat) der Reaktion entgegenwirkt und bestrebt ist, das abgeschiedene Silber seinerseits wieder zu oxydieren. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass wir als Entwickler Silbersulfat + Ferrosulfat anwenden, so können wir die Reaktion folgendermassen formulieren:

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 = Ag_2 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Es entsteht also bei der Reduktion des Silbersulfats aus dem Ferrosulfat Ferrisulfat, physikalisch-chemisch ausgedrückt: die Ferro-Jonen gehen in Ferri-Jonen über. Sobald aber eine gewisse Menge von Ferrisalz entstanden ist, verläuft die Reaktion in umgekehrter

Richtung, bis das neuerdings entstandene Ferrosalz diesen Prozess wieder zum Stillstand bringt. Es ist klar, dass aus diesem Grunde die Reaktion niemals dem obigen Schema entsprechend quantitativ, d. h. vollständig verlaufen kann. Ist das System im Gleichgewicht, so enthalten die Lösungen Silbersulfat (oder -nitrat), Silber, Ferrosulfat und Ferrisulfat nebeneinander. Da der Gleichgewichtszustand in hohem Grade von der Konzentration der reagierenden Stoffe abhängig ist, wird derselbe geändert, sobald man eine der Komponenten von neuem zusetzt. Zusatz von Ferrosulfat bewirkt ebenso Abscheidung von Silber wie Zusatz von Silbernitrat, während bei Zusatz von Ferrisulfat eine gewisse Menge des bereits gefällten Silbers wieder in Lösung gehen muss.

Mit Rücksicht auf ihren Silbergehalt ist es von Wichtigkeit, die Rückstände des Entwicklungsprozesses nicht fortfliessen zu lassen, sondern zu den Silberrückständen zu giessen. Anders ist es bei der Reaktion von Gallussäure und Pyrogallussäure. Hier wird das Silber, wenn hinreichend organische Substanz zugesetzt ist, vollständig gefällt. Zugleich schlägt sich aber immer etwas organische Substanz mit nieder und färbt den Niederschlag mehr oder weniger schwarz, blau oder rot. So ist z. B. bei Anwendung von Essigsäure der Niederschlag mehr rötlich, bei Anwendung von Zitronensäure mehr bläulich. Beide Flüssigkeiten, Eisenvitriol und Pyrogallol wurden früher als Entwickler angewendet, neuerdings wendet man bei dem sogenannten nassen Verfahren nur Eisenvitriol an.

Silberverstärkung. Interessant ist nun, dass solche pulverigen Silberpartikeln im photographischen Negativ imstande sind, noch weitere in statu nascendi sich ausscheidende Silberteilchen anzuziehen und sich dadurch noch dunkler zu färben; darauf beruht der sogenannte Verstärkungsprozess in der Photographie, der also im Grunde weiter nichts ist als eine fortgesetzte physikalische Entwicklung. Entfernt man nämlich aus einem Kollodionbild, das in der oben angeführten Weise entwickelt worden ist, das Jodsilber durch unterschwefligsaures Natron und wäscht die Platte, so bleibt das Bild rein zurück in grauer Farbe, aus pulverigem Silber bestehend. Übergiesst man dieses nun mit einer Mischung von Silberlösung und Pyrogallussäure oder Eisenvitriol, so schlägt sich abermals pulveriges Silber nieder, dieses hängt sich aber nur an das schon vorhandene Silber und macht so das Bild schwärzer. Durch diesen Verstärkungsprozess ist man imstande, dünne Bilder auf jeden beliebigen Intensitätsgrad zu bringen. Ein sehr intensiv verstärktes Bild erscheint sogar schwach relief.

Man kann dieses Relief galvanoplastisch abklatschen und die erhaltene Platte abdrucken. (Scamonis heliographisches Verfahren.)

Der Silberniederschlag erscheint, wie aus dem Gesagten hervorgeht, von sehr verschiedenem Ansehen. Am hellsten ist der mit salpetersaurem Eisenoxydul erzeugte, dunkler der mit Eisenvitriol gefällte, namentlich um so dunkler, je weniger Säure zugegen war; am dunkelsten erscheint der Niederschlag bei Gegenwart organischer Körper, wie Gallussäure, Pyrogallussäure. In der Durchsicht erscheint der Niederschlag ebenso verschieden, mitunter von grauer, mitunter von blauer oder bräunlicher Farbe, daher das verschiedene Ansehen unserer Kollodiumbilder. Durch Drücken mit einem Polierstahl werden alle diese Niederschläge weiss und metallglänzend.

Die bisher geschilderten Silberniederschläge sind schwarz bis grau von Farbe. Stass hat jedoch auch ein violettes Silberpulver dargestellt durch Reduktion einer sehr konzentrierten Ammoniaksilberlösung mittels Milchzucker. Dieses Faktum lässt uns das violette Ansehen, das Silberkopien unter gewissen Umständen zeigen, erklären. Lea hat noch andere Silbermodifikationen hergestellt. S. u. p. 98.

Taucht man ein unter einem Negativ belichtetes Stück Uranpapier (s. S.) in eine Silberlösung, so schlägt sich an Stelle des Uranoxyduls Silber nieder und dieses erscheint von eigentümlich brauner oder violetter Farbe, wesentlich verschieden von dem grauen Silber der Kollodiumbilder.

Tonung. Belichtet man Chlorsilberpapier (s. u.), so färbt sich dieses mit der Zeit braunviolett und enthält so ebenfalls metallisches Silber. Dieses metallische Silber wird von Metallösungen, wie Goldchlorid, angegriffen. Es schlägt sich Gold nieder und färbt das Bild schön violettblau; darauf beruht die photographische Tonungsmethode:

$$AuCl_3 + 3\,Ag = 3\,AgCl + Au.$$

Bemerkenswert ist die Farbenveränderung, die das im Lichte gefärbte Chlorsilberpapier beim Einbringen in unterschwefligsaure Natronlösung erleidet. Die schöne violette Farbe verändert sich dabei in ein hässliches Gelbbraun. Dieser Prozess erklärt sich daraus, dass neben metallischem violettem Silber Silberchlorür entsteht, welches durch das Fixiernatron zersetzt wird unter Ausscheidung von metallischem Silber von gelbbrauner Farbe.

Die Farbe dieses Silberniederschlages im Papier ist wieder verschieden je nach der Leimung desselben, mehr rötlich bei Gelatine-, mehr violett bei Eiweisspapier. Davanne[1]) schreibt das verschiedene

1) Recherches sur les épreuves positives. Paris.

Ansehen dieser Niederschläge der Bildung von Lacken zu, d. h. chemischen (?) Verbindungen des metallischen Silbers mit der organischen Substanz. Dnrch Drücken und Reiben werden sie nicht metallglänzend.

Über die Umwandlung photographisch erzeugter metallischer Silberbilder auf chemischem Wege.

a) Kollodium- und Papierbilder.

W. Grüne, der zuerst eingehendste Untersuchungen über Silberbilder angestellt hat (Berlin 1866), berichtet darüber: das Silberbild liegt eigentümlicherweise nicht in der Kollodiumschicht, sondern auf derselben, es lässt sich mittels des Fingers und Öl fortreiben, ohne dass die Kollodiumschicht im geringsten verletzt wird. Man kann das Bild umgekehrt auf beliebige Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Perlmutter u. a. übertragen, und die Kollodiumhaut durch Behandeln mit Äther entfernen; das aus feinem Pulver bestehende Bild bleibt zurück. Es ist dies Verfahren interessant für Herstellung der Zeichnung bei Holzschnitten; das schwierige und oft die Originalzeichnung entstellende Aufzeichnen auf den Holzstock wird dadurch erspart, ohne dass die Oberfläche desselben besonders behandelt werden muss und ohne beim Schneiden selbst irgendwelche Hindernisse zu veranlassen.

Platinchlorid verwandelt das graue Kollodiumsilberbild in ein tiefschwarzes Bild von Platinschwarz; überträgt man dasselbe auf Glas und Porzellan, überzieht es mit einem bleihaltigen Flussmittel und erhitzt den Gegenstand, so brennt sich das Bild schwarz ein. Auf diese Weise stellte Grüne früher die Porträts und Bilder auf Porzellan und Email her.[1]) Mit einem reduzierenden Flussmittel eingeschmolzen, erhält man die Bilder und Zeichnungen mit der eigentümlichen Metallfarbe des Platins. Das ist das sogenannte „Substitutionsverfahren“ zur Herstellung eingebrannter Photographien.

Goldchlorid gibt Bilder in brauner Färbung von Gold (in der Durchsicht grün), welche, auf Glas und Porzellan übertragen, mit einem reduzierenden Flussmittel eingebrannt, polierbare, goldglänzende Zeichnungen liefern; darauf basiert das Grünesche photographisch-chemische Dekorationsverfahren auf Porzellan und Glas. Die damit erzielten Effekte lassen bei Erreichung der wunderbarsten Feinheit die Anwendung von Zeichnungen mit Halbtönen

1) Phot. Mitt. 5, S. 20.

nicht zu, da das Gold in der Aufsicht auch bei der grössten Verdünnung seine Färbung beibehält, selbst wenn es in der Durchsicht kaum noch sichtbar ist.

Durch die Leichtigkeit, mittels der photographischen Operationen beliebig dicke und dünne Silberschichten zu schaffen, diese dann in Gold umzuwandeln, ist es möglich, Gold in einer Verdünnung und Ausdehnung als Metall niederzuschlagen, wie es auf keine andere Weise erzielt werden kann, und die verschiedenen Farben dieses Metalles beim durchfallenden Lichte zu beobachten und zu studieren.

Mehr interessant als für die Praxis wichtig sind folgende Umwandlungen:

Iridiumchlorid gibt schwarzgraue Bilder, welche auch zum Einbrennen benutzt werden.

Palladiumchlorid liefert schwarzgraue Bilder, welche eigentümlicherweise auf Porzellan eingebrannt und dann mit Poliersteinen, wie in der Regel Gold und Silber, behandelt, eine braune metallglänzende Farbe zeigen.

Eisenchlorid färbt das Silberbild braun, es entsteht Eisenchlorür und Silberchlorür:

$$2\,FeCl_3 + 4\,Ag = 2\,Ag_2Cl + 2\,FeCl_2.$$

Quecksilberchlorid verwandelt das Silberbild auf der Kollodiumschicht erst in ein dunkles, braunes Bild, indem Silberchlorür Ag_2Cl entsteht (darauf beruht die sogenannte Quecksilberverstärkung), später in ein weisses, aus Quecksilberchlorür und Chlorsilber bestehendes. Photographische Papiersilberbilder, bei welchen das Silber noch viel feiner verteilt und deshalb chemisch angreifbarer ist, verschwinden in Quecksilberchloridlösung fast augenblicklich, indem das Chlorquecksilber zu Kalomel reduziert wird und das Silber in weisses, auf dem weissen Papier unsichtbares Chlorsilber übergeht.

$$2\,Ag + 2\,HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,AgCl.$$

[Silberpapierbilder werden, wenn sie getont sind, von $HgCl_2$ nicht vollständig gebleicht.]

So entstehen die sogenannten Zauberphotographien. Das weisse Bild kann sofort wieder sichtbar gemacht werden; es wandelt sich nämlich durch unterschwefligsaures Natron unter Lösung des Chlorsilbers in Schwefelquecksilber von schwarzer Farbe um. Daher werden die unsichtbaren Zauberphotographien sofort wieder sichtbar durch Eintauchen in unterschwefligsaure Natronlösung.

Dasselbe geschieht durch Ammoniak, indem sich eine schwarze

Quecksilberammoniumverbindung bildet. Daher macht der ammoniakhaltige Tabaksrauch die Bilder sichtbar.

Das weisse Chlorquecksilberkollodiumbild auf eine blanke Zink-, Kupfer- oder Stahlplatte gebracht, zersetzt sich durch die Berührung mit dem Metall beim Trocknen und hinterlässt nach der Entfernung des Kollodiums die ganz genaue Zeichnung fest auf der Platte haftend zurück, wodurch für Kupferstecher und Graveure das Aufzeichnen erspart werden kann.

Ein Kollodiumbild, welches mit $HgCl_2$, dann mit unterschwefligsaurem Natron behandelt wird, gibt nach Grüne sehr hübsche Effekte auf Gläsern. Bringt man eine solche Haut mit Schwefelquecksilberbild in Wasser, in welchem ganz fein zerteilte Glasflüsse suspendiert sind, so saugen die Bildstellen diese an, während die bildlose Kollodiumhaut indifferent bleibt. Bringt man nun ein solches Bild auf Glas in hohe Temperatur, so verflüchtigt sich das Schwefelquecksilber, und es bleibt ein die gewöhnliche Oberfläche des Glases änderndes, festgeschmolzenes Glas zurück, die Zeichnung genau zeigend ohne Färbung, matt auf glänzendem Grund.

Behandelt man ein Silberbild mit Jodlösung, so färbt es sich unter Bildung von Silberjodür (Ag_2J?) dunkelgrün. Dieses ist eine sehr gute Methode, Negative zu verstärken. Setzt man die Behandlung mit Jodlösung fort, so entsteht gelbes Jodsilber AgJ. Dieses wird mit Schwefelammonium tiefschwarz; es ist dies für den praktischen Photolithographen von Wert, um schwache, lichtdurchlassende Negative sehr intensiv zu kräftigen.

Bleiverstärkung. Hierher gehören ferner die Umwandlungen der Silbernegative durch rotes Blutlaugensalz und Blei nach Eder und Toth, die nach folgender Formel vor sich gehen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{4\,K_3\,Fe\,Cy_6}_{\text{Ferridcyankalium}} + 4\,Ag = \underbrace{3\,K_4\,Fe\,Cy_6}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{Ag_4\,Fe\,Cy_6}_{\text{Ferrocyansilber}}$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{3K_4FeCy_6}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{6Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} = \underbrace{3Pb_2FeCy_6}_{\text{Ferrocyanblei}} + \underbrace{12KNO_3}_{\text{Kaliumnitrat}}.$$

Diese Umwandlung ist das erste Beispiel einer Einführung von Blei in das Negativ, welche Grüne nicht gelang.

Das aus Ferrocyanblei und Ferrocyansilber bestehende Bild ist nach Eder und Toth der mannigfachsten Umwandlungen fähig, von denen manche für die Praxis der photographischen Verstärkung von besonderer Wichtigkeit sind:

1. Chromsaures Kali lässt das Ferrocyansilber **unverändert**

und gibt nur mit dem Ferrocyanblei Chromgelb: das weisse Bleibild wird also gelb.

$$Pb_2FeCy_6 + 2K_2CrO_4 = 2PbCrO_4 + K_4FeCy_6.$$

Ein solches Chrombleinegativ enthält also chromsaures Blei und Ferrocyansilber. Übergiesst man das Bleibild mit chromsaurem Kali, dem ein Überschuss von Ammoniak zugefügt ist, so entsteht rotgelbes, basisch chromsaures Blei (Vogel). Diese Umwandlungen benutzt man bei der Bleiverstärkung. Die rotgelbe Schicht ist wirksamer als die gelbe. Verlangt man sehr dichte Negative, so übergiesst man mit Schwefelammonium, wodurch schwarzes Schwefelblei gebildet wird.

2. Unterschwefligsaures Natron löst das weisse Bleibild völlig auf, indem sowohl Ferrocyansilber als -Blei in die Lösung gehen; daraufhin benutzten es Eder und Toth als Aufhellungsmittel.

3. Cyankalium wirkt nicht bedeutend schwächend. Es löst nur das Silber. Das Ferrocyanblei geht in Cyanblei über, welches in überschüssigem Cyankalium unlöslich ist und im Bilde bleibt. Ein solches mit Cyankalium behandeltes Bleibild besteht nur aus Cyanblei.

4. Übermangansaures Kali führt das weisse Bleibild rasch in das dunkle Manganbraun über.

5. Jodkalium bildet anfangs nur mit dem Ferrocyansilber das entsprechende Jodid, in kurzer Zeit geht aber auch das Ferrocyanblei in Jodblei über, wodurch das Negativ ganz hochgelb wird (mit der Zeit verblasst die Farbe am Licht). Konzentrierte Jodkaliumlösungen färben das Bild weisslich-gelb und zerfressen es zum Teil; beim Abwaschen der Jodkaliumlösung trübt sich letztere; die Schicht wird hochgelb, und durch Adhäsion des suspendierten Jodbleies verschleiert sich das Negativ.[1]) Unterschwefligsaures Natron löst das ganze Bild, Salmiak nur das Jodblei; Ätzammoniak färbt das Bild weiss unter Bildung von ammoniakalischem Jodblei ($PbJ_2\,2NH_3$) und Lösung des Ferrocyansilbers; auch Alkalikarbonate und Sulfate machen das Bild weiss; übermangansaures Kali bräunt es sofort. Konzentrierte Silberlösungen verwandeln das Jodblei in Jodsilber.[2])

1) Konzentrierte Jodkaliumlösung bildet mit Jodblei ein leichter lösliches, weisses Doppelsalz, welches durch Wasser wieder in Jodblei und Jodkalium gespalten wird.

2) Behandelt man also ein Bleibild mit Jodkalium, dann mit Silberlösung (mehrere Stunden), wäscht und reduziert mit alkalischem Entwickler, so hat man ein nur aus metallischem Silber bestehendes Negativ. Es wurde also auf das ursprünglich vorhandene Silber die dreifache Menge Silbermetall gelagert,

6. Eisenvitriol bildet mit dem Ferrocyanblei eines Bleibildes schwefelsaures Blei; zugleich wird das Bild bläulich und an der Luft unter Bildung von Berliner Blau rasch dunkelblau. Übermangansaures Kali führt das Blau rasch in Braun über.

7. Eisenjodür und Eisenchlorür verhalten sich dem vorigen unter Bildung von Jodblei und Silber (resp. den Chloriden) analog (s. oben).

8. Eisenchlorid färbt das weisse Bleibild sofort tiefblau unter Bildung von Chlorsilber, Chlorblei und Berliner Blau; übermangansaures Kali bräunt das blaue Bild. Die Einwirkung von Metallchloriden auf reines Ferrocyansilber — wie man es erhält durch Behandeln eines Silbernegativs mit rotem Blutlaugensalz — ist ganz analog. Es bildet sich Chlorsilber und die entsprechenden Metallferrocyanide; so färbt es Eisenchlorid blau, Kupferchlorid rotbraun usw.

9. Chlornatriumlösung führt das Ferrocyanblei langsam in sich lösendes Chlorblei über, daher ein Bleibild in Kochsalzlösung sehr geschwächt wird; auch Chlorsilber ist in Chlornatrium nicht unbedeutend löslich.

10. Kupferchlorid färbt das Bleibild rotbraun, wobei derselbe Prozess wie bei 8 eintritt.

11. Kupfervitriol bewirkt dieselbe Färbung wie das vorige Präparat, doch ist der Prozess durchaus nicht derselbe, sondern während beim vorigen sich Chlorsilber, Chlorblei und Ferrocyankupfer bilden, bleibt hier das Ferrocyansilber intakt, und nur das Ferrocyanblei zersetzt sich mit dem Kupfervitriol zu schwefelsaurem Blei und Ferrocyankupfer.

12. Ein Gemenge von salpetersaurem Uran und Salmiak färbt das Bleibild braunrot (Ferrocyanuran). Unterschwefligsaures Natron zieht aus diesen Platten nur das Silber- und Bleichlorid aus und hinterlässt die reinen Metallferrocyanide.

13. Chlorkobalt und schwefelsaures Kobalt färben das Bleibild grünlich; die Farbe wird allmählich rötlichgrau. — Chlornickel und schwefelsaures Nickel bewirken eine grünliche Färbung.

14. Quecksilberchlorid verändert das Aussehen des weissen Bleibildes nicht, aber die Dichte eines damit behandelten Negativs

---

das erste Beispiel einer Silberverstärkung auf rein chemischem Wege. Die angehäuften Silbermoleküle lagern aber ziemlich lose aneinander und ein solches Bild, wieder ins Bleibad gebracht, vermag die massenhafte Ablagerung von Ferrocyanblei nicht mehr recht festzuhalten.

nimmt zu. Es bildet sich das unlösliche weisse Quecksilberferro cyanid.

15. Eine mit Jodquecksilber gesättigte Lösung von Jodkalium färbt das Bleibild intensiv orangegelb; es bildet sich Jodsilber und Jodblei, zugleich fällt Jodquecksilber nieder; wahrscheinlich ist in dem Bilde auch Ferrocyanquecksilber enthalten. Das Bild wird äusserst dicht und durch nachfolgende Behandlung mit Schwefelammonium schwarz und beständiger. Diese Reaktion könnte als sehr ausgiebige Verstärkungsmethode verwendet werden, würde nicht das Schwefelquecksilber dem Negativ alle jene unangenehmen Eigenschaften erteilen, die man den mit Quecksilber allein verstärkten Platten vorwirft.

16. Ein Gemenge von Kupfervitrol und doppeltchromsaurem Kali erzeugt eine rotbraune Färbung, ähnlich derjenigen, welche beim Behandeln eines gelben Chrombleibildes mit Kupferchlorid entsteht: bei der ersten Reaktion aber bildet sich weniger Ferrocyankupfer als bei letzterer, denn bei dieser wird das Ferrocyan vom Ferrocyansilber (aus welchem Chlorsilber wird) geliefert, bei jener hingegen vom Ferrocyanblei (welches in bedeutend grösserer Menge vorhanden ist, und aus welchem chromsaures Blei wird.) —

17. Konzentrierte Silberlösungen (1:8 bis 1:10) wandeln ein Bleibild langsam, aber vollständig in Ferrocyansilber um, während das Blei als salpetersaures Blei in die Lösung geht. Das ganz aus Ferrocyansilber bestehende Bild geht durch Chlornatrium in Chlorsilber über und kann dann mit einem alkalischen Entwickler zu Metall reduziert werden. Auch auf diese Weise kann man Silberverstärkung auf chemischem Wege erzielen, die samer als die oben angegebene, aber mit demselben Erfolg atz zuführen ist.

b) Gelatineplatten.

Die sämtlichen, hier geschilderten Veränderungen der Silberbilder vollziehen sich äusserst leicht auf Kollodium-, dagegen äusserst schwer auf Gelatineschichten.

Der Grund liegt darin, dass die feuchte Kollodiumschicht sehr leicht durchdringlich und gegen die angewendeten Chemikalien chemisch indifferent ist. Dagegen wird die dicke Gelatineschicht von Chemikalien nur schwer durchdrungen; manche wirken gerbend auf die Gelatine, andere werden von letzterer zum Teil reduziert, so dass Flecke eintreten.

Vollkommen glatt vollzieht sich auf Gelatineplatten der Quecksilberverstärkungsprozess (s. oben), schwer dagegen die Silber-, Uran- und Bleiverstärkung. E. Vogel jun. hat aber gezeigt, dass diese dennoch mit Erfolg durchgeführt werden kann, wenn man der Uranverstärkung einen Körper zusetzt, der lösend oder auch lockernd auf die Gelatine wirkt, z. B. Essigsäure, so dass diese Verstärkung für Gelatineplatten besonders brauchbar wird. Zu bemerken ist, dass durch langes Waschen der braune Uranniederschlag wieder aufgelöst wird. Auch der Bleiverstärker lässt sich für Gelatineplatten verwenden, wenn man der Lösung Essigsäure zusetzt.

Grösse der Silberkörnchen der Negative. Platten, die auf physikalischem Wege entwickelt werden, zeigen oft so auffallend grosse Silberkörner, dass sie mit blossen Augen erkannt werden können. In den Schwärzen des Negativs liegen diese Körner am dichtesten, in den Halbtönen um so weiter, je heller der Halbton ist. Bennecke, St. Louis, hat daraufhin versucht, nach besonders grobkörnigen Negativen Autotypplatten auf Zink mittels Leimchromat zu kopieren (siehe S 238).

An den dichtesten Stellen zeigen die Silberanhäufungen sich sogar als relief, welches zweckmässig durch Verstärkung erhöht werden kann. Dieses Relief benutzte Scamoni, um danach Tiefkupferplatten galvanisch abzuformen. (Silberheliographie.)[1] Im allgemeinen ist das Silberkorn der physikalisch entwickelten Kollodiumnegative viel grobkörniger als das der Gelatinenegative, innerhalb welcher das Bromsilber selbst durch die Gelatine fein verteilt ist. Angestellte mikroskopische Messungen von Eder ergaben zwar bei Kollodiumnegativen Silberkörner von 0,0016 bis 0,0008 Durch-sser, in Gelatinenegativen fast ebenso grosse, ja bei lange gefärbt er Emulsion noch grössere (0,003 bis 0,004). Solche feinen Silber-Natr er sind aber bei Kollodiumnegativen nur Ausnahme. Tatsache ust, dass die bei weitem meisten scharfen Gelatinenegative eine Vergrösserung auf das Zehnfache vertragen, ohne dass das Korn störend hervortritt, während bei Kollodiumnegativen bei dieser Vergrösserung das Korn meist sehr unangenehm bemerkbar wird. Nach Messungen von Schaum beträgt die Zahl der Bromsilberkörner einer Schleussnerschen Trockenplatte etwa 270 000 pro 1 *qmm*.

Weiteres über die Korngrösse s. Seite 154 u. 166.

In Papierbildern ist die Verteilung des Silbers noch eine unendlich viel feinere.

---

1) Siehe Scamoni, Heliographie. Berlin, bei Friedländer.

Verstärkung durch Bromsilber und Chlorsilber. Legt man nach Eder einen Silberdraht auf eine Gelatineplatte im Dunkeln und übergiesst sie mit einem Entwickler, z. B. Eisenoxalatlösung, so wird das Bromsilber an der Berührungsstelle des Drahtes zu Silber reduziert. Der Vorgang ist offenbar elektrochemisch. Das metallische Silber bildet mit Bromsilber und dem Entwickler eine galvanische Kette, worin das Silber das negative Element ist. An diesem scheidet sich durch Elektrolyse des Bromsilbers pulveriges Silber aus.

Sauerstoffhaltige Silberverbindungen.

Diese gehören grossenteils zu den direkt lichtempfindlichen Körpern, d. h. zu denjenigen, welche für sich allein durch das Licht zersetzbar sind.

Silberoxydul Ag_4O ist ein wenig untersuchter Körper, dessen Existenz zum Teil geleugnet wird. Er soll entstehen nach Wöhler durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf zitronensaures Silberoxyd; es bildet sich dann nach W. ein zitronensaures Silberoxydul, das sich im Wasser mit brauner Farbe löst. Durch Kalilauge wird aus der braunen Lösung das Silberoxydul als ein dunkelbrauner bis schwarzer Körper gefällt, der sich mit Salzsäure zu tiefdunkelviolettem Silbersubchlorid verbindet und durch Ammoniak wie durch Säuren unter Zurücklassung von metallischem pulverigem Silber und sich auflösendem Silberoxyd zersetzt wird. Man nimmt seine Zusammensetzung gewöhnlich zu Ag_4O an. Nach Bibra ist sie eher Ag_4O_2.

Eine Verbindung des Silberoxyduls mit dem Eisenoxydul-Oxyd entsteht nach H. Rose durch Wirkung von Eisenvitriol auf Silbersalz (s. o. S. 87).

v. d. Pfordten hat die Bildung von Silberoxydul bei Zusatz von Alkali zu einer Mischung von Silbernitrat und neutralem weinsaurem Kali verfochten. Friedheim bezweifelt dieselbe aber mit triftigen Gründen. (Bericht d. chem. Ges. 1886/1887.) Auch der von Guntz durch Zersetzen seines Silbersubfluorids (Ag_2F) mit Wasserdampf erhaltene Körper soll aus Silbersuboxyd bestehen. H. W. Vogel erhielt 1863 durch Belichten des violetten, kristallisierten Silberoxyds[1]) einen schwarzen Körper, den er als silberoxydulhaltiges Silberoxyd ansieht, denn der Körper wird durch HCl intensiv violett gefärbt, genau wie das im Lichte veränderte Chlorsilber. Der violette Körper gibt an Salpetersäure kein metallisches Silber

1) Poggendorff, Annal. 118, S. 145.

ab. Mit verdünnter Salpetersäure wird er zersetzt unter Zurücklassung von pulverigem Silber (hypothetisch nach der Gleichung: $Ag_4O + 2NO_3H = H_2O + 2NO_3Ag + 2Ag$). Lea widmete der Sache eine erneute Untersuchung, die ihn zur Annahme von neuen farbigen Modifikationen des metallischen Silbers geführt hat, so dass es scheint, als läge letzteres zuweilen anstatt Ag_4O bei manchen Reaktionen vor. Lea sagt:

Im Jahre 1886 nahm ich das Studium der Reduktion von Silberprodukten in Verbindung mit dem der Protosalze auf. Ich begann mit Wöhlers Methode, gab dieselbe aber nach einigen Versuchen auf, da sie keine Resultate gab.

Mehr wurde ich befriedigt von den Reaktionen, welche ich im März 1886 fand, und welche ich noch gebrauche, nämlich die Reduktion von Silberzitrat durch Eisenzitrat. Die ersten Resultate waren nicht befriedigend, und ich habe viel Zeit verloren. Die allotropischen Formen, welche ich schliesslich erlangte, lassen sich wie folgt klassifizieren:

A. Löslich: tiefrot in Lösung, rötlichblau, blau oder grün in feuchtem Zustande: metallisch bläulichgrün glänzend in trockenem Zustande.

B. Unlöslich, abgeleitet von A, dunkel rötlichbraun in feuchtem Zustande: im trockenen Zustande A ähnelnd.

C. Goldsilber, dunkelbronze in feuchtem Zustande; trocken sieht es metallischen Goldklumpen ähnlich.

Von dieser Form gibt es eine Varietät, welche kupferfarbig und unlöslich im Wasser ist, und keine korrespondierende lösliche Form zu haben scheint.

Alle diese Formen haben mehrere bemerkenswerte Eigenschaften gemeinschaftlich.

1. Jene des Trocknens ihrer Partikel, wobei sich eine metallglänzende, zusammenhängende Haut bildet. Nimmt man etwas in teigigem Zustande befindliches Silber und breitet es mit einem Pinsel über Papier aus, so nimmt es beim Trocknen einen Glanz, so hoch als der eines metallischen Blattes, an. Als C so behandelt wurde, hätte man es für Goldblätter halten können, letzteres sieht man auf Glas besser.

Als die Substanz trocken war, wurde ein vollkommener Spiegel erhalten. Durch das Glas sehen die Partikelchen vollkommen zusammenhängend wie Quecksilberamalgam aus. A und B haben bläulichgrünen Glanz, C gold- oder kupferfarbigen Glanz.

2. Die Halogenreaktionen: Wird eine dieser allotropischen Silbermodifikationen über Papier gestrichen und die metallischen Häute der Wirkung einiger Haloide in Lösung ausgesetzt, so erhält man sehr schöne Färbungen. Das Experiment gelingt am besten mit Substanzen, welche leicht das Halogen abgeben, wie unterchlorigsaures Natron, Eisenchlorid usw. Zeichen von Färbungen hat man auch mit Alkalisalzen erhalten, NH_4Cl usw. Mit unterchlorigsaurem Natron werden die Farben oft prächtig mit Reflexen, besonders vorherrschend ist blau. Dies sind Interferenzfarben, welche durch die dünnen Häute verursacht werden.

3. Die Wirkung von Säuren: Die stärkeren Säuren verwandeln sofort die allotropischen Silberformen in normales graues Silber; auch schon ver-

dünnte Essigsäure tut dieses. Es ist noch von Wichtigkeit, zu bemerken, dass der Übergang ohne Gasentwicklung stattfindet.

4. Physikalische Zustände: Alle diese allotropischen Formen sind leicht in ein unfühlbares Pulver überzuführen; sie sind metallisch glänzend, brechen leicht in Stücke und durch mässigen Stoss werden sie zu einem feinen Pulver.

A. Lösliches allotropisches Silber: Fügt man eine Lösung von Eisenzitrat zu einer Silbersalzlösung, so erhält man augenblicklich eine tiefrote Flüssigkeit. Eisentartrat gibt dieselbe Reaktion, ist aber weniger vorteilhaft.

Diese roten Lösungen können entweder eine mässige Beständigkeit haben, oder sie entfärben sich unter Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages. Es ist nicht erforderlich, das Eisensalz in einer gesonderten Form zu bereiten; es genügt auch vollkommen eine Mischung von Eisensulfat und Natronzitrat.

Nimmt man aber konzentrierte Lösungen mit einem grossen Überschuss von Eisensulfat und einem noch grösseren von Alkalizitrat, so wird die Lösung fast vollständig schwarz.

Man muss einige Minuten ordentlich durcheinander rühren, um sicher zu sein, dass alles ausgefallene Silberzitrat durch das Eisen reduziert ist. Nachdem man 10 bis 15 Minuten hat stehen lassen, kann die Flüssigkeit abdekantiert werden. Es bleibt dann eine grosse Menge des dunkeln Niederschlages, welcher eine lilablaue Farbe hat, zurück. Am besten bringt man von einer Silbernitratlösung (10 : 100) 200 *ccm* in ein Gefäss. In einen andern Behälter werden 200 *ccm* einer Lösung von reinem Eisensulfat, und zwar 30 : 100, und 280 *ccm* einer Natronzitratlösung von 40 : 100 gebracht. Ich halte es für vorteilhaft, die Eisenlösung zu neutralisieren. Zu diesem Zwecke wird so lange Natriumhydroxyd zugefügt, bis kein Niederschlag mehr sich bildet. Zu den gegebenen Mengen werden noch ungefähr 50 *ccm* einer 10prozentigen Natronlösung zugesetzt. Die Reaktion geht auch ohne Natron vor sich, aber ich glaube, dass letzteres der Lösung eine grössere Stabilität verleiht. Die gemischten Lösungen werden dann sofort zu der Silberlösung gebracht.

Der schöne, blaue Schein des Niederschlags ist nur von eintägiger Dauer. Er bleibt etwas länger, wenn der Niederschlag unter dem Mutterwasser gelassen wird. Bringt man ihn aber auf ein Filter und ist er von jenem kaum unbedeckt, so verschwindet der blaue Schein, und der Niederschlag nimmt eine tiefblaue Farbe an, ohne seine Löslichkeit zu verlieren. Er kann entweder auf einem Filter oder durch Dekantierung ausgewaschen werden, wozu man irgend eine Salzlösung, in welcher der Niederschlag unlöslich ist, und welche keine zu starke Wirkung auf ihn ausübt, benutzt. Ammoniumnitrat ist am besten, man kann aber auch Natriumnitrat, -Zitrat oder -Sulfat, bzw. die entsprechenden Ammonsalze, anwenden. Obgleich in reinem Wasser der Niederschlag sich augenblicklich mit intensiv blutroter Farbe auflöst, gibt doch die Gegenwart einer 5- oder 10prozentigen Lösung irgend eines der obigen Salze die vollkommene Unlöslichkeit wieder. Gewöhnlich habe ich zu dem Niederschlag nach Abdekantierung des Mutterwassers etwas Wasser zugesetzt, für die obige Menge ungefähr 150 *ccm*.

Es würde viel weniger zur Lösung ausreichen, aber die Gegenwart so vieler Salze bedingt diesen grossen Wasserzusatz. Es wird nun noch etwas

von einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat zugefügt, und zwar gerade so viel, als zur Bewirkung einer vollständigen Fällung notwendig ist.

B. Unlösliche Form des allotropischen Silbers: Aus der Lösung des oben beschriebenen blauen Produkts fällt sonderbarerweise durch Hinzufügen irgend einer neutralen Substanz ein Niederschlag aus. Man erzielt dies nicht nur mit Salzlösungen, sondern auch mit einer Lösung von Gummi arabikum. Neutrale Salze schlagen das Silber entweder in einer löslichen oder in einer unlöslichen Form nieder. Alkalisulfate, -Nitrate und -Zitrate geben die lösliche Form; Magnesium-, Eisen- und Nickelsulfat, Kaliumbichromat, Cyaneisen, Baryumnitrat, ebenso Silbernitrat und verschiedene andere Salze geben eine vollkommen unlösliche Form. Die lösliche Form bildet einen blauen oder bläulichschwarzen Niederschlag, während die unlösliche Form eine purpurbraune Farbe besitzt, welche bei wiederholtem Waschen immer dunkler wird.

Besonders merkwürdig ist, dass die unlösliche Form in die lösliche Form übergeführt werden kann. Man kann dazu eine ganze Reihe von Substanzen benutzen, z. B. Natriumborat, welches eine braune Lösung gibt, Natrium- und Kaliumsulfat, welches eine gelbliche, und Ammoniumsulfat, welches eine rote Lösung gibt. Keine von diesen Lösungen besitzt aber die blutrote Färbung, welche die ursprüngliche Lösung besitzt. Die Silberform scheint sich unter den geringfügigsten Übergangsbedingungen zu verändern.

C. Goldgelbes und kupferfarbiges Silber: Es ist lange bekannt, dass goldgelbe Flecke sich gelegentlich in Silberlösungen zeigen, deren Menge jedoch zur Analysierung viel zu gering war. Dieses gelbe Produkt ist unsere dritte Silbermodifikation.

Es ist jetzt möglich, Silber vollständig in diese Modifikation überzuführen. Es ist äusserst merkwürdig, dass die Beständigkeit derselben gänzlich von Einzelheiten in der Art der Herstellung abzuhängen scheint. Ich habe viele Methoden der Darstellung gefunden, aber schon in wenigen Monaten beobachtete ich einen willkürlichen Übergang der Proben in normales Silber; namentlich fand dieses in verschlossenen Röhren statt. Das auf solchem Wege erhaltene normale Silber ist ausserordentlich schön, es hat eine reine und vollkommen weisse Farbe. Endlich habe ich auch eine Methode gefunden, beständiges Silber in der Form C zu erhalten. Die Proben, welche ich November 1886 anfertigte, sind jetzt, nach 30 Monaten, noch unverändert. Man erhält die Form C auf folgendem Wege: Es werden zwei Mischungen hergestellt: die eine enthält 200 *ccm* von einer 10prozentigen Silbernitratlösung, 200 *ccm* einer 20prozentigen Rochellesalzlösung und 800 *ccm* destilliertes Wasser. Die zweite Mischung enthält 107 *ccm* einer 30prozentigen Eisensulfatlösung, 200 *ccm* einer 20prozentigen Rochellesalzlösung und 800 *ccm* destilliertes Wasser.

Die zweite Lösung, welche unmittelbar vor dem Gebrauch zu schütteln ist, wird unter beständigem Umrühren in die erste gegossen. Ein zuerst rotes, dann sich schwärzendes Pulver fällt aus, welches durch den Filter einen schönen bronzenen Glanz annimmt. Nach dem Auswaschen wird die teigige Masse auf Glasplatten ausgebreitet, um schneller zu trocknen. Das durch Reduktion mit Eisenzitrat und -Tartrat gebildete Silber ist in einer allotropischen Form. Mit Eisenoxalat scheint dieses Resultat nicht erzielt werden zu können.

Die goldige Färbung des Silbers ist, wenn es trocken ist, sehr beständig; in feuchtem Zustande ist es weniger der Fall. Beim Auswaschen muss das Filter immer voll Wasser gehalten werden. Diese Modifikation besitzt viele der Eigenschaften der Silberformen A und B. Bringt man eine dünne Schicht auf Glas oder Porzellan, so zeigt dieselbe den Glanz von Goldblättern.

Durch Fortsetzen des Niederschlagsauswaschens nimmt derselbe nach dem Trocknen eine Kupferfarbe an und ist weniger leuchtend, aber immer noch glänzend und beständig. Die beiden im November 1886 durch Überführung in Chlorid gemachten Bestimmungen ergaben:

Nr. 1. 97,81 % Silber,
Nr. 2. 97,86 % Silber.

Ich habe diese Experimente wiederholt und das Waschen weiter fortgesetzt, wobei Eisenartrat sehr hartnäckig anhaftete, doch nach einigem Waschen hörte dies auf. Stärkere Mittel kann man nicht anwenden, ohne der Substanz zu schaden.

Die letzten Bestimmungen waren:

Nr. 1. 98,750 % Silber,
Nr. 2. 98,749 % Silber.

Der Bestand des Rückstandes von Nr. 2 ergab bei Prüfung fast nur Eisenzitrat.

Alle drei Silbermodifikationen sind lichtempfindlich. Die Formen A und B erhalten nach einer Expositionszeit von einigen Stunden eine bräunliche Farbe; C dagegen verwandelt seine rotgoldene Farbe in eine reine goldgelbe. Der exponierte Teil behält seinen vollen metallischen Glanz, welcher Umstand beweist, dass die Farbe von der molekularen Anordnung abhängt.

Die Beständigkeit der Silberformen ist sehr gering. Im Dezember 1886 habe ich zwei Versuche mit der goldgelben Substanz unter denselben Verhältnissen und Bedingungen angestellt. Bei dem einen ging die Substanz in glänzend weisses, normales Silber über, ohne in ein Pulver zu zerfallen; die einzelnen Teile behielten sogar ihre Gestalt. Bei dem anderen Versuch trat keine Veränderung ein. Eine weitere, in wenigen Monaten gemachte Probe zeigte einen Übergang zu Braun. Es ist sicher, dass ein vollständiger Ausschluss von Luft und Licht den Substanzen eine grössere Beständigkeit verleihen würde.

Die Bröckligkeit der Substanzen B und C und die Leichtigkeit, mit welcher sie auf das feinste pulverisiert werden können, sind charakteristische Unterschiede von dem normalen Silber. Es ist anzunehmen, dass das als feines Pulver niedergeschlagene und dann allmählich getrocknete normale Silber in bröckligen Massen zusammenhängt, jedoch würden diese nur Aggregationen von nicht verbundenen Stoffen sein.

Sollte das Silber bröcklig sein, so würde damit eine von dem normalen Silber ganz verschiedene Beschaffenheit der molekularen Konstitution verbunden sein.

Die allotropischen Silberformen haben ein geringeres spezifisches Gewicht als das normale Silber. Zur Bestimmung desselben wurde etwas von der Substanz einige Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe gebracht. Die blaue Substanz B. ergab das spezifische Gewicht 9,58 und die gelbe C

das Gewicht 8,51. Das normale Silber hat nach Rose das Gewicht 10,5. Fein verteiltes, durch Niederschlag erhaltenes Silber soll das Gewicht 10,62 haben.

Ich glaube, dass diese Bestimmungen für praktische Versuche exakt genug sind.

Eder und Pizzighelli haben ebenfalls Silber von sehr differenter Färbung erhalten (s. u.).

Diese von Lea erhaltenen „allotropen“ Modifikationen des Silbers bestehen aus kolloidalem Silber.

Silberoxyd (Ag_2O) existiert in drei Modifikationen, als braunes, schwarzes und violettes Silberoxyd. Ersteres entsteht durch Fällung von Silbersalzen mit Kalilauge als ein braunes, wasserfreies Pulver, das zweite durch Kochen von Chlorsilber mit Kalilauge, das dritte durch Verdunsten einer ammoniakalischen, mit Kalilauge versetzten Silberlösung als feine mikroskopische Kristalle. Alle drei reagieren alkalisch, sind starke Basen, ziehen Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich schwer in Wasser. Sämtliche werden im Lichte zersetzt; am auffallendsten das violette, welches alsbald schwarz wird. Der hierbei entstehende Körper scheint ein Silberoxydul zu sein. (S. S. 97.)

Salpetersaures Silber $AgNO_3$ (Silbernitrat, Höllenstein). Interessanter als das Silberoxyd sind verschiedene seiner Salze für die Photographie. Hier steht in erster Linie das Silbernitrat, im geschmolzenen und gegossenen Zustande Höllenstein genannt, eine Substanz, die für den Photographen das ist, was dem Chemiker die Schwefelsäure, dem Mechaniker das Eisen, ein Salz, ohne das die Photographie kaum bestehen könnte.

Das Silbernitrat ist für sich allein im Licht nicht zersetzbar. Es kann jahrelang am Licht stehen, ohne sich zu färben; tut es das so ist es nicht rein, sondern enthält entweder Chlorsilber oder organische Substanzen.

Das Silbernitrat ist aber indirekt lichtempfindlich. Streicht man Silberlösung auf ein Stück Papier und legt es in das Licht, so färbt es sich braun. Diese braune Masse ist in der organischen Substanz fein verteiltes Silber von violetter bis schwarzer Farbe (s. o. S. 84). Die Papierbilder werden auf solchem mit Höllenstein und Chlorsilber imprägnierten Papier erzeugt.

J. H. Schulze entdeckte zuerst 1726, dass eine Lösung von Höllenstein im Lichte sich dunkel färbt. Er darf wohl als der erste gelten, der die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze positiv feststellte. Die Schwarzfärbung mit Höllenstein betupfter Haut kannte schon Albertus magnus im 13. Jahrhundert, ohne zu wissen, dass das Licht die Ursache sei.

Silberkarbonat Ag_2CO_3 (= kohlensaures Silberoxyd) entsteht als gelblicher Niederschlag beim Vermischen von Silbernitratlösung mit Alkalikarbonaten. Das Silberkarbonat schwärzt sich am Licht; und beim Erhitzen mit Wasser auch im Dunkeln, indem es teilweise in Silberoxyd übergeht.

Silbernitrit $AgNO_2$ (= salpetrigsaures Silber) entsteht beim Fällen von Silbernitratlösung mit Alkalinitrit. Es bildet einen kristallinischen, weissen Niederschlag und besitzt für die Photographie keine Bedeutung.

Silberphosphat Ag_3PO_4 bildet sich beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat (Na_2HPO_4) nach der Formel

$$3AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

So kommt es, dass beim Vermischen der neutral reagierenden Silbernitratlösung und der schwach alkalischen Phosphatlösung eine sauer reagierende Flüssigkeit entsteht.

Das Silberphosphat ist sehr lichtempfindlich und wurde von Valenta[1]) als Zusatz zur Chlorsilberkollodiumemulsion empfohlen, wenn ein weicheres Kopieren erwünscht ist. Andere Silberphosphate sind für die Photographie von keiner Bedeutung.

Silberchromat Ag_2CrO_4, ein roter Niederschlag, der beim Vermischen von Silbernitrat- mit Kaliumchromatlösung entsteht, färbt sich ebenfalls am Lichte dunkler. Dieses Salz hat in Chlorsilberkollodiumemulsion die entgegengesetzte Wirkung wie Silberphosphat: es bewirkt härteres Kopieren. Ein mit Hilfe von Silberchromat hergestelltes Zelloidinpapier kommt als „Rembrandtpapier" in den Handel und dient als ausgezeichnetes Mittel zur Erzielung kontrastreicher Positive nach flauen Negativen.

Fluorsilber AgF kann nicht wie die übrigen Halogensilberverbindungen durch Fällen von Silbernitrat mit Fluoralkali erhalten werden, sondern nur durch Lösen von Silberoxyd in Fluorwasserstoffsäure. Es bildet ein in Wasser leicht lösliches lichtbeständiges Salz.

Silberchlorat und -Perchlorat $AgClO_3$ und $AgClO_4$ sind ebenfalls lösliche Verbindungen von geringer Lichtempfindlichkeit, die nur durch Auflösen von Silberoxyd oder -Karbonat in den betreffenden Säuren dargestellt werden können.

Weitere anorganische Silbersalze werden im II. Teil dieses Werkes besprochen werden.

---

1) Eders Jahrb. 15, 130.

Organische Silbersalze. Von organischen Silbersalzen sind für die Photographie nur einzelne von Wichtigkeit. Das essigsaure Silberoxyd ist ein schwer lösliches, weisses Salz, das sich für sich allein im Licht zersetzt; es wird wohl kaum noch in der Photographie angewendet, es bildet sich aber öfter, namentlich in der Kälte, in einem mit Essigsäure angesäuerten Silberbade und scheidet sich dann in feinen Nadeln aus. Kollodiumplatten in solchem Bade sensibilisiert, bedecken sich mit Spiessen und Nadeln.

Das weinsaure $C_4H_4O_6Ag_2$ und citronensaure Silber $C_6H_6O_7Ag_2$ erhält man als weisse, unlösliche Niederschläge beim Fällen von Silbersalz mit weinsauren und zitronensauren Alkalien. Diese Salze sind sehr leicht durch das Licht zersetzbar; das erstere färbt sich dabei tief violettbraun, das andere mehr braunrot. Beide haben die Eigenschaft, sich im Papier verteilt länger zu konservieren als Silbernitrat im Papier. Daher setzt man Silberlösungen, die zur Herstellung haltbarer photographischer Silberpapiere dienen sollen, gern 10 pCt. Zitronensäure zu. Weinsäure wirkt weniger gut. Silbernitrathaltiges Papier hält sich nur drei bis vier Tage, zitronensäurehaltiges an sechs Monate.

Silberalbuminat fällt als weisser Niederschlag beim Versetzen von Eiweisslösung mit Silbernitrat aus. Der Niederschlag färbt sich im Lichte tiefbraun und spielt als lichtempfindliche Substanz eine Rolle bei dem gewöhnlichen Kopierprozess auf Albuminpapier. Lässt man letzteres auf Silberlösung schwimmen, so bildet sich Silberalbuminat (neben dem durch Wechselzersetzung entstehenden Chlorsilber) und die Oberfläche des Papiers wird dadurch koaguliert und höchst widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse. Ein Teil des aufgesogenen Silbernitrats kann durch Waschen wieder entfernt werden; dadurch wird das Papier vor raschem Verderben (Vergilben) geschützt. So erzeugt man ebenfalls haltbare gesilberte Papiere.

Die Haloidsalze des Silbers: Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber.

a) Silberchloride.

Silbersubchlorid. Mit Chlor bildet das Silber zwei Verbindungen, das dunkle Silbersubchlorid (nach Bibra Ag_4Cl_3, nach anderen Ag_2Cl) und das bekannte weisse Chlorid ($AgCl$); ersteres entsteht, wenn man eine blanke Silberplatte mit Eisenchlorid betupft, als schwarzer Fleck, oder beim Behandeln des Silberoxyduls (s. o.) mit Salzsäure, oder bei verschiedenen Reduktionserscheinungen des Chlor-

silbers. Rein wurde das Subchlorid von Guntz durch Zersetzung von Silberfluorür Ag_2F mit PCl_3 dargestellt. Das Silbersubchlorid ist in Säuren und Wasser unlöslich und zerfällt beim Behandeln mit Ammoniak in pulveriges Silber und sich lösendes Silberchlorid. Diese Lösung enthält Silberchloridammon: $AgCl\,3NH_3$.

Ähnlich wirken andere Lösungsmittel des Chlorsilbers, z. B unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$). Das bräunlichviolette Produkt der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte wird ebenfalls als Silbersubchlorid betrachtet (s. u.), ist aber noch nicht rein erhalten worden, da jedes von aussen gebräunte Chlorsilberkorn das Licht von dessen Innern abhält und somit weisses AgCl zurückbleibt.

F. Heyer veröffentlichte in seiner Inauguraldissertation (Leipzig 1902) seine Untersuchungen über das Silbersubchlorid und kam zu wesentlich anderen Resultaten. H. behandelte das nach Guntz dargestellte Subchlorid mit Salpetersäure, welche ungefähr die Hälfte des im Subchlorid enthaltenen Ag löste. Der unlösliche Rückstand war jedoch dunkel gefärbt — dadurch unterscheidet sich das Subchlorid von einem Gemenge von Ag + AgCl. Die Frage nach der Konstitution und Zusammensetzung der Silbersubhaloide und Photohaloide ist durch die vorliegende Arbeit jedenfalls nicht definitiv entschieden.

Photochlorid. C. Lea sieht das im Lichte aus AgCl gebildete braune Produkt als sogenanntes Photochlorid, als eine chemische Verbindung von Chlorür und Chlorid an, das beständiger sein soll als das reine Chlorür, welches nach ihm durch verdünnte NO_3H zersetzt wird.[1]

Hodginson gibt dagegen an, dass das Photochlorid Sauerstoff enthalte, und gibt ihm die Formel $Ag_3Cl_3Ag_2O$[2]). Die Tatsache, dass Wasser bei der Belichtung des Chlorsilbers eine wichtige Rolle spielt, lässt Hodginson diese Annahme nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen. Lea hat 20 Äquival. AgCl auf 1 Ag_2Cl gefunden, ein Verhältnis, das er jedoch selbst nicht für wahrscheinlich hält.

Nach neueren Anschauungen ist das Photochlorid nicht als chemische Verbindung von Ag_2Cl und AgCl, sondern als eine feste Lösung von Ag_2Cl in AgCl aufzufassen.

Lea unterscheidet Photochloride verschiedener Farben. So erhielt er schwarzes bis purpurnes Photochlorid durch Wirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf fein zerteiltes, durch Reduktion auf nassem Wege erhaltenes Silber (s. o.). Salpetersäure extrahiert kein Ag aus diesem Produkt. Stundenlanges Kochen mit NO_3H zerstört es. Ein gleiches Produkt liefert Behandlung metallischen Silbers mit Eisenchlorid. Ein ähnliches Photochlorid liefert die Lösung von

1) Photogr. Mitt. XXIV. S. 116, 128, 141, 169, 208, 219.
2) ibid. 114.

AgCl in NH_3 durch Niederschlagen mit Eisenvitriol. Rotes Photochlorid in verschiedenen Nuancen erhielt Lea auch durch Erhitzen von AgO bis 212°, bis es braun bis schwarz wurde, und nachheriges Behandeln mit NaCl.

Auch der von Rose hergestellte schwarze Niederschlag (Silbereisenoxydul s. S. 97) gibt nach Lea mit HCl ein rotes Chlorid.

Ferner erhielt er solches durch Fällung von ammoniakalischer Silbernitratlösung mittels Eisenchlorür und Waschen mit verdünnter H_2SO_4. Auch der Niederschlag, den man nach Wöhler erhält, wenn man zitronensaures Silber bei 100° C. durch Wasserstoff reduziert und Salzsäure zusetzt, soll Photochlorid sein, das durch Behandeln mit NO_3H rot wird.

Reaktionen des Photochlorids. Dem gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, verwandeln sich alle hellen Schattierungen des Silberphotochlorids rasch in Purpur oder Purpurschwarz. Dunklere Schattierungeu werden langsamer beeinflusst.

Quecksilberchlorid verwandelt es langsam in schmutziges Weiss.

Quecksilbernitrat löst es leicht und vollständig auf, wobei aber augenscheinlich eine Zersetzung erfolgt, da aus der Lösung nun weisses Chlorid wieder dargestellt werden kann.

Chlorkalium übt keine Wirkung aus.

Bromkalium verwandelt es schnell in schmutziges Lila, welches nach zwölf Stunden keine weitere Veränderung zeigt.

Bei Einwirkung von Jodkalium verwandelt sich seine Farbe sofort in Blaugrau, und wird diese Änderung schon durch die kleinste Spur von Jodkalium hervorgerufen; durch Schwefelammonium erfolgt keine Dunkelfärbung des Filtrats. Durch eine grössere Menge Jodid wird Silber in Menge gelöst, indem sich die Substanz bei jedem erneuten Zusatz immer dunkler färbt, bis kaum wahrnehmbare schwarze Punkte zurückbleiben. Mit verdünnter Lösung von chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt verwandelt sich die rote Substanz allmählich in Rosa, dann Fleischfarbe und schliesslich in ein reines Weiss.

Die Wirkung von Hitze auf Photochlorid ist sehr merkwürdig; es zeigt nach der Erwärmung fast immer eine Tendenz zu roter Färbung. Ganz schwarze Proben werden durch Erhitzen in einem Trockenofen auf 100° C. purpur- oder chokoladenfarbig. Wird die Substanz erst durch Hinzufügen von Salzsäure ausgeschieden, so ist sie oft rein grau, welche Farbe in den meisten Fällen durch Erhitzen auf 100° C. in Rosa verwandelt wird. (Ist die graue Farbe durch anwesendes metallisches Silber bedingt, so verschwindet sie nur durch Kochen mit Salpetersäure.

Die etwas überraschende Farbenänderung vom schmutzigen dunkeln Grau ins Karmesinrote, wie sie oft beim Kochen der rohen Substanz mit Salpetersäure beobachtet wird, ist bedingt durch drei nebeneinander herlaufende Reaktionen: durch Hitze, Entfernung des Silbers und Zersetzen von ungebundenem Subchlorid. Es ist unmöglich, das normale Chlorid durch eine Lösung, wie Ammoniumchlorid, aus dem Photochlorid herauszuziehen, so dass nur Subchlorid übrigbleibt. Wenn rotes Chlorid mit einer portionsweise zugefügten Ammoniumchloridlösung in grossem Überschuss gekocht wird, verringert sich allmählich das Material, um bei genügend langer Fortsetzung des Prozesses einen kleinen Rückstand von warmer grauer Farbe zu hinterlassen, der aus metallischem Silber besteht und sich vollständig in Salpetersäure auflöst.

Ersetzt man das Ammoniumchlorid durch Chlornatrium, so ergibt sich dasselbe Resultat, nur dass der Prozess schwieriger vonstatten geht; aber auch hier bleibt bei genügend langer Einwirkung nur metallisches Silber zurück.

Einwirkung des Lichtes auf normales Chlorid. Wenn mit einem Überschuss von Salzsäure gefälltes Chlorsilber dem Lichte ausgesetzt wird, färbt es sich dunkel. Kalte starke Salpetersäure 1,36 spez. Gew. löst nur Spuren von Silber.

Die Hauptwirkung des Lichtes auf bei einem Überschusse von Salzsäure gefälltes Chlorsilber besteht in der Bildung einer geringen Quantität von Subchlorid, das sich mit noch nicht affiziertem Normalchlorid zu Photochlorid verbindet und dann imstande ist, starker Salpetersäure zu widerstehen. Zu gleicher Zeit wird entweder metallisches Silber oder etwas Subchlorid gebildet, doch ist es unmöglich zu bestimmen, welches von beiden. Ist eine gewisse geringe Menge von Photochlorid gebildet, so scheint die Wirkung des Lichtes aufzuhören, und ist diese Tatsache durch viele Beobachter, hauptsächlich aber wohl durch Dr. Spencer in Newbury konstatiert worden.

Die Natur des durch fortgesetzte Lichtwirkung auf Silberchlorid erlangten Produktes scheint die Annahme zu rechtfertigen, dass in demselben das Subchlorid mit dem ganzen Normalchlorid eher nach Art der Lacke als im äquivalenten Verhältnis verbunden ist. Wäre letzteres der Fall, so würde wohl bei weiterer Lichtwirkung eine grössere Zersetzung als tatsächlich erfolgen.

Die Wirkung des Lichtes durch Bildung des sogen. latenten Bildes soll später behandelt werden.

Photobromid und Photojodid. Brom und Jod bilden nach Lea dem Chlorsilber vollständig analoge Verbindungen und werden dieselben auch auf ähnliche Weise dargestellt. Sie sind weniger beständig als die Chlorverbindungen des Silbers und daher sind ihre Darstellungsweisen etwas begrenzter, obgleich auch bei ihnen die mannigfachsten Wege eingeschlagen werden können.

In der Farbe nicht zu unterscheiden, zeigen sie dennoch verschiedene Reaktionen.

Photographie in natürlichen Farben. Seebeck wies zuerst nach, dass gebräuntes Chlorsilber unter einem transparenten, bunten Bilde belichtet, die Farben desselben annehme (Goethes Farbenlehre). Darauf basierte die von Becquerel, Niepce de St. Victor, Poitevin, Zenker und Wiener gepflegte Photochromie. Erstere arbeiteten mit chlorierten und lichtgebräunten Silberplatten, Poitevin und Zenker auf Chlorsilberpapier. Bisher ist es noch nicht gelungen, die „Photochromien“, deren Farben freilich von den Naturfarben etwas abweichen, zu fixieren. Daher hat die Sache nur einen theoretischen Wert.

Eder ist im Besitz einer Niepceschen Heliochromie, die ihre Farben bis jetzt gut erhalten hat. Lea sagt über die Beziehungen des Photochlorids zur Heliochromie: Das Photochlorid wurde in seinem Verhalten gegenüber dem Spektrum sowohl, als auch unter farbigem Glase geprüft, wobei das rosenrote Salz die besten Resultate

ergab. Im Spektrumviolett nahm es eine rein violette Farbe an, im Blau wurde es schieferblau, nach Grün und Gelb hin wurde es gebleicht und blieb im Rot unverändert. Ein Maximum der Wirkung zeigte sich bei Sonnenlinie F, ein anderes, weniger ausdruckvolles, am Ende des sichtbaren Violetts.

Unter farbigem Glas wurden die erlangten Farben heller; unter zwei Schichten von dunklem Rubinglas wurde das Rot heller und feuriger. Unter blauem Glas ergaben einige Proben ein lichtes Blau, andere nur Grau. Unter Kobaltglas färbte sich das Photochlorid tiefblau, während es unter violettem Manganglas eine schön violette Farbe annahm. Grün wirkte wenig, Gelb sehr schwach und selten. Als Erklärung für den letzteren Umstand kann aber gelten, dass alle im Handel vorkommenden, selbst dunkelgelbe Gläser Teile fast des ganzen Spektrums hindurchlassen.

Die dunkelpurpurnen Formen des Photochlorids ergeben nicht so gute Resultate, wie die rosenroten und kupferfarbenen. Diese letzteren haben nun eine grosse Ähnlichkeit mit dem Material der Becquerelschen Häutchen, und ist dieselbe hauptsächlich aus dem Verhalten in der Hitze, das bei beiden ziemlich gleichartig ist, herzuleiten.

Andere Experimentatoren versuchten, die Lichtempfindlichkeit des Photochlorids durch Baden des Papiers in Kupfervitriol und Bichromat oder in Quecksilbernitratlösung zu erhöhen. Einen praktischen Erfolg hatten alle diese Versuche nicht. Dr. W. Zenker stellte zur Erklärung der Photochromie-Erscheinungen seine bekannte Theorie der durch stehende Lichtwellen erzeugten dünnen Blättchen auf.[1]) Wiener wies jedoch später nach, dass wenigstens die nach Seebeck und Poitevin hergestellten Papierbilder ihre Farben ausschliesslich Körperfarben verdanken.

Nach dem photochemischen Absorptionsgesetz (siehe Seite 61) kann eine lichtempfindliche Substanz nur durch solche Strahlen verändert werden, die sie absorbiert. Hat aber eine lichtempfindliche Substanz die Fähigkeit, bei der Einwirkung des Lichtes verschiedene Färbungen anzunehmen, so wird sie sich unter dem Einflusse von roten, gelben und grünen Strahlen so lange verändern, bis sie rot, gelb, grün geworden ist, die Färbung bleibt dann bei weiterer Belichtung stehen. Dem Silberphotochlorid Poitevins kommt diese Eigenschaft zu und dadurch wird das Zustandekommen der Farben erklärlich. (Eder, Gesch. d. Phot. S. 445.)

---

1) Eders Jahrb. 5, 294.

Eine ausführliche Untersuchung über das farbenempfindliche Chlorsilber rührt von E. Baur[1]) her. Baur sieht im Silbersubchlorid den wesentlichen Träger der Farbenempfindlichkeit des Photochlorids und nimmt an, dass es verschieden gefärbte (rote, gelbe, grüne, blaue) Modifikationen von Ag_2Cl gibt. „Verfasser hält es für das angemessenste, sich vorzustellen, dass diese verschiedenfarbigen Modifikationen des im Chlorsilber gelösten Halbchlorsilbers dieselbe Beständigkeit haben, also auch dieselbe Wahrscheinlichkeit des Entstehens, wenn Photochlorid synthetisch hergestellt wird. Die purpurbraune Farbe desselben wäre eine Mischfarbe, entstanden durch die gleichzeitige Gegenwart der roten, gelben, grünen und blauen Modifikation. Bei dieser Auffassung kämen diese Modifikationen in Analogie mit optischen Antipoden, etwa Links- und Rechtsweinsäure, und der Vorgang bei der Farbenanpassung, die ja nach Wiener umkehrbar ist, würde in einer unmittelbaren Umlagerung der andersfarbigen Modifikationen in diejenige, die mit dem einfallenden Licht gleiche Farbe hat, bestehen. Nach anderer, aber weniger zusagender Vorstellungsweise würde der Vorgang im Ausbleichen der andersfarbigen Modifikationen bestehen."

Das Chlorsilber $AgCl$ (Verbind.-Gewicht 143,5) findet sich in der Natur als kompakte, hornige, durchscheinende Masse (Hornsilber, welches man künstlich durch Schmelzen von weissem Chlorsilber erhält), die sehr bald am Lichte anläuft und sich bräunlich färbt; diese Veränderung war schon den alten Alchymisten bekannt. Künstlich erzeugt man es durch Versetzen einer Silberlösung mit Salzsäure oder einem Chlormetall als einen durch seine Unlöslichkeit im Wasser ausgezeichneten weissen, käsigen Niederschlag, der sich schnell zusammenballt und zu Boden setzt, sich leicht in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron, schwerer in kochender Salmiak- oder Kochsalzläsung auflöst. Diese Auflösung ist keine direkte, sondern von Wechselzersetzungen begleitet, indem z. B. ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber mit unterschwefligsaurem Natron entsteht

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,AgCl = 2\,NaCl + \left.\begin{matrix}Na_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}(S_2O_3)_3.$$

Das Chlorsilber schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem Glase oder einer hornigen Masse (Hornsilber), aus ammoniakalischen Lösungen kristallisiert es leicht in Würfeln. Es wird schnell durch Zink und Eisen zu Metall reduziert, letzteres erscheint dabei

1) Eders Jahrb. 18, 609.

grau und pulverförmig. Bei Gegenwart von organischen Substanzen ist das Chlorsilber etwas löslich im Wasser. Ebenso löst es sich in sehr konzentrierter salpetersaurer Silberlösung, und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. Mancher im Handel vorkommende Höllenstein enthält Chlorsilber und löst sich deshalb unter Trübung auf.

Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers. Chlorsilber ist ein direkt, d. h. für sich allein im Lichte zersetzbarer Körper; stellt man es ans Licht, so färbt es sich bald violett, die Farbe geht mit der Zeit ins Schokoladenbraune über, wird aber bei reinem Chlorsilber niemals schwarz. Die Zersetzung ist nur oberflächlich; innen bleibt ein weisser Kern von AgCl. Die gebräunte Masse löst sich in Ammoniak unter Zurücklassung von grauem Silber. Die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers wurde zuerst von Beccarius 1757 festgestellt. Man kannte die Veränderung des AgCl schon früher (Fabricius), ohne aber das Licht als Ursache zu erkennen.

Scheele war der erste, der die Veränderung des Chlorsilbers im Licht genauer studierte. Er konstatierte die Entwicklung von Chlor und behauptete, dass metallisches Silber neben unzersetztem Chlorsilber zurückbleibe. Diese Behauptung wurde später von Wetzlar und Wittstein angegriffen, die angaben, Chlorsilber zersetze sich in freies Chlor und Subchlorid.

Die Entwicklung von Chlor bei der Belichtung von Chlorsilber lässt sich schon durch den Geruch konstatieren.

Romyn Hitchcock[1]) belichtete Chlorsilber in einer Wasserstoffatmosphäre und fand einen beträchtlichen Gewichtsverlust; durch diesen Versuch wurde die Hypothese von einem durch das Licht gebildeten Silberoxychlorid widerlegt.

Enthielte der bei der Belichtung von Chlorsilber entstehende braune Körper metallisches Silber, so müsste sich dasselbe durch Salpetersäure ausziehen lassen. Durch Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. löst sich aber nicht die Spur Silber, also kann kein metallisches Silber gegenwärtig sein. Der braune Körper ist somit als ein chlorärmeres Chlorsilber, als ein Silbersubchlorid aufzufassen, dem er auch in der Farbe ähnelt (s. o.).

Eine interessante Tatsache konstatierte Abney. In gewöhnlicher Atmosphäre wird bekanntlich das Chlorsilber durch die Wirkung des Lichtes gefärbt; trocknet und reinigt man es aber sorgfältig und bringt es dann in ein Vakuum, so wird es, selbst bei stärkstem

---

1) Eders Jahrb. 5, 416.

Sonnenlichte, Jahre hindurch farblos bleiben. Es genügt also die Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit, um eine Färbung zu verhindern. Diese Tatsache erinnert an die Zersetzung des Chlorknallgases im Lichte (s. S. 34). Wird aber in das Vakuum nur ein Tropfen Quecksilber eingeführt, so färbt sich Chlorsilber im Licht, und es bildet sich nun ein schwacher Ansatz von Kalomel an den Seitenwänden des Gefässes.

Carey Lea bestätigte die Richtigkeit der Abneyschen Beobachtungen. Er fand, dass bei 220° C. getrocknetes Chlorsilber sich am Lichte weder im Vakuum noch in Sauerstoff schwärzt. Spuren von Feuchtigkeit oder von Körpern, die imstande sind, Chlor aufzunehmen, veranlassen alsbald die Zersetzung am Lichte.

Verschiedene Chlorsilbermodifikationen. Nach Stas existiert Chlorsilber in vier Zuständen: 1. im gallertartigen, 2. im käsig flockigen (das gewöhnlich weisse Chlorsilber), 3. im pulverigen, 4. im körnig-schuppig — kristallinisch geschmolzenen Zustande. Der letztere ist mit Hornsilber identisch.

Kolloidales Chlorsilber erzeugt die Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul bei Dresden, nach D. R. P. 103 406.[1]) Versetzt man die dunkle Lösung von kolloidalem Silber (siehe S. 102) mit Chlor, Brom oder Jod, so tritt Entfärbung ein. Durch geringe Mengen von Mineralsäure oder Salzen wird das Halogensilber sofort in der gewöhnlichen unlöslichen Form gefällt.

Vermischt man die kolloidale Lösung der Silberhalogene jedoch mit etwas Gelatine und fügt dann eine konz. Lösung von Alkalisalzen (am besten Ammoniumzitrat) hinzu, so wird die Gelatine mit samt dem kolloidalen Halogensilber niedergeschlagen. Der flockige Niederschlag lässt sich auswaschen und trocknen. Die getrocknete Masse ist in warmem Wasser zu einer opalisierenden Flüssigkeit löslich. Nach der Patentschrift sollen die kolloidalen Halogensilberverbindungen zu photographischen und medizinischen Zwecken benutzt werden. Photographisch haben sich die kolloidalen Silberhaloide bis jetzt nicht brauchbar erwiesen.

Die Wirkung des Sonnenspektrums auf Chlorsilber. Eder und Pizzighelli untersuchten die Wirkung des Sonnenspektrums auf Chlorsilbergelatine und fanden[2]): Im Gitterspektrum hat Chlorsilbergelatine das Maximum der Empfindlichkeit (Sonnenlicht) hinter der Fraunhoferschen Linie K zu Beginn das Ultraviolett; vor den

1) Siehe auch Lottermoser und E. v. Meyer. J. f. prakt. Chem. 56, 241.
2) Eders Handb. d. Phot. V. Aufl. III 688.

Linien H (λ = 396) und K (λ = 393) beginnt die starke Wirkung, steigt rasch an, erreicht bei etwa λ = 380 das Maximum und bleibt auf gleicher Höhe, soweit das Sonnenspektrum kräftig die Atmosphäre passieren kann, d. i. bis etwa λ = 320. Durch farblose Glasprismen wird das Maximum der photographischen Wirkung des Sonnenspektrums vom Ultraviolett gegen die Grenze von Violett und Ultraviolett (gegen die Linien H K) gedrängt. Dieser Effekt entspricht der absorbierenden Wirkung von Glasmassen, wie sie gewöhnlich in Objektiven mit gut durchlässigen Gläsern vorkommen.

In der Tat spielt das Ultraviolett bei photographischen Aufnahmen am Tageslichte auf Chlorsilberplatten eine grosse Rolle. So fand Eder, dass der photographische Effekt von Tageslicht (reflektiert von weissem Papier) auf Chlorsilbergelatine zu 1—2 % von den sichtbaren Strahlen, zu 98—99 % von den ultravioletten Strahlen hervorgebracht wird.

Violett- und Ultraviolettempfindliches Chlorsilber. H. W. Vogel untersuchte Chlorsilberkollodplatten und gereifte Chlorsilbergelatineplatten mittels des Sonnenspektrums und fand, dass bei verschiedenen Medien (Gelatine bzw. Kollodium) sich in der Tat sehr merkbare Differenzen ergeben. Diese erklären sich nicht durch Einfluss des Mediums, indem es Vogel gelang, das aus beiden Medien gefällte AgCl in dasselbe Medium (Kollodiumgelatine) überzuführen, wobei dennoch der Unterschied bestehen blieb.

Chlorsilberkollodium, gleichviel ob als Emulsion oder im Silberbade erzeugt, gleichviel, ob nass oder trocken exponiert, zeigt

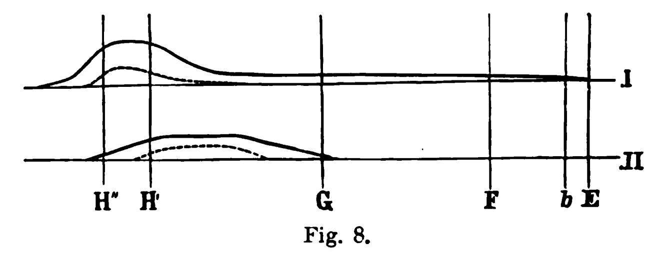


Fig. 8.

das Maximum der Empfindlichkeit im Violett, und zwar etwa bei Wellenlänge 410. Die Empfindlichkeit bleibt sich von λ 400 bis 414 ziemlich gleich (s. Kurve II, Fig. 8[2]).

1) Eders Jahrb. 18, 357.

2) Beifolgende Curven geben durch ihre Höhe die Stärke der Wirkung an verschiedenen Stellen des Spektrums an.

Chlorsilbergelatineemulsion, nach Eder hergestellt, zeigt das Maximum der Empfindlichkeit um die beiden H'-Linien (Fraunhofer) und bleibt sich zwischen Wellenlänge 309 bis 403 ziemlich gleich. Nach Ultraviolett hin nimmt die Empfindlichkeit dieser Platten rasch, nach Rot hin anfangs bis h rasch, dann langsam ab (s. Kurve I[1]). Diesen Versuchen entsprechend unterscheidet Vogel violettempfindliches und ultraviolettempfindliches Chlorsilber (ersteres in Kollod, letzteres in Gelatineemulsionen).

Benutzung des Chlorsilbers im Positivprozess. Von allen Silberhaloidsalzen färbt sich Chlorsilber am tiefsten im Lichte, deshalb spielt dasselbe eine grosse Rolle im photographischen Positivprozess. Hier werden Papiere mit Chlormetallen imprägniert und dann in Silberlösungen gebadet; es entsteht dabei Chlorsilber, welches neben freiem $Ag NO_3$ im Papiere zurückbleibt; beide, sowohl das $Ag Cl$ als auch das $Ag NO_3$ färben sich in Berührung mit organischer Substanz im Lichte. Das Chlorsilber färbt sich aber viel rascher. Dennoch würde $Ag Cl$ allein keine kräftigen Bilder liefern. Bei Gegenwart von Höllenstein erzeugt aber das bei seiner Zersetzung freiwerdende Chlor sofort wieder frisches Chlorsilber mit dem gegenwärtigen salpetersauren Silber. Dieses zerfällt wieder, die Neubildung und Zersetzung von Chlorsilber wiederholt sich, und das Resultat ist, dass Papier, welches neben Chlorsilber noch salpetersaures Silber enthält, sich viel intensiver färbt, als reines Chlorsilberpapier. Daher die Anwendung der Mischung beider im Positivprozess. Bromsilber und Jodsilber, welche sich im Lichte viel weniger färben, werden im gewöhnlichen Positivprozess nicht angewendet.

Über Chlorsilber in Gelatine nach Eder.[2]) Dünne Schichten von Chlorsilbergelatineemulsion erscheinen unmittelbar nach der Darstellung im reflektierten Lichte rein weiss und lassen gelbe und rote Strahlen durch; beim längeren Digerieren in der Wärme wird die Emulsion etwas undurchsichtiger. zugleich erleidet das Chlorsilber eine molekulare Veränderung.

Eine dünne Schicht erscheint in der Durchsicht nach 12 bis 24 Stunden Digestion bei 35—40° C. rotviolett; sie lässt jetzt neben rotem und gelbem Licht auch viel blaues Licht durch. Zugleich wird die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers etwas gesteigert, ähnlich wie dies beim Bromsilber schon lange sichergestellt wurde; allerdings bei ersterem bei weitem nicht in jenem Masse, wie bei letzterem. Lange digerierte Chlorsilberemulsion färbt sich am Tageslichte nur unbedeutend rascher, als kurz digerierte; auch mit chemischer

1) Die punktierten Kurven I und II gelten für kürzere, die ausgezogenen für längere Exposition.

2) Eders Handbuch III, S. 715.

Entwicklung ist die lange digerierte etwas, jedoch nicht erheblich empfindlicher, und der Unterschied beträgt nur ein bis zwei Photometergrade.

Gegenwart von Alkalichlorid und in noch höherem Grade Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, hemmt das Entstehen des latenten Lichtbildes. Ammoniak befördert die Zersetzung im Lichte ausserordentlich.

Chlorsilberammoniak schwärzt sich nicht nur viel rascher am Lichte, als reines Chlorsilber, sondern nimmt auch rascher ein unsichtbares, latentes Lichtbild auf, und zwar ungefähr in dem dritten Teil der für reines Chlorsilber nötigen Zeit; dies lässt sich auch nach kurzer Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf Chlorsilberplatten bemerken.

Darauf beruht das Empfindlichmachen gewaschenen, gesilberten Albuminpapiers durch Ammoniak.

Eder und Pizzighelli nehmen ebenfalls die Bildung von Silbersubchlorid im Lichte an, sie fanden die bemerkenswerte Tatsache, dass das unsichtbare, latente Lichtbild gegen Reagenzien sich ganz ähnlich dem im Lichte geschwärzten verhält, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Angewendete Reagenzien	Wirkung auf	
	das durch das Licht geschwärzte Chlorsilber (Silbersubchlorid)	den unsichtbaren Lichteindruck bezüglich dessen Entwicklungsfähigkeit
Salpetersäure $d = 1{,}15$	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung
Salpetersäure $d = 1{,}33$	do.	do.
Salpetersäure $d = 1{,}40$	nach 30 bis 60 Sekunden ohne Wirkung, nach längerer Einwirkung partielle Lösung von Silber	wird geschwächt, nach längerer Einwirkung zerstört
Salzsäure $d = 1{,}20$	führt es langsam in weisses Chlorsilber über	zerstört denselben
Schwefelsäure $d = 1{,}32$	sehr geringe Schwächung	sehr geringe Schwächung

Dass im Lichte verändertes Chlorsilber kein metallisches Silber, sondern Silbersubchlorid enthält und nach dem Behandeln mit chemischen Entwicklern zu Metall reduziert wird, zeigt folgender hübsche Versuch:

Werden zwei mit Chlorsilberkollodion überzogene Glasstreifen gleich lange bis zur deutlichen Dunkelfärbung belichtet, hierauf der eine mit einem der unten angegebenen chemischen Entwickler behandelt, dann beide in Salpetersäure ($d = 1{,}50$) gelegt, so bleibt der bloss belichtete ganz unverändert, während das entwickelte Glas blank wird, weil sich metallisches Silber gebildet hatte, welches jetzt aufgelöst wurde.

Bromkalium verwandelt das belichtete Chlorsilber ohne wesentliche Farbenveränderung in Silbersubbromid.

Das latente Lichtbild liess sich dann nicht mehr mit dem für Chlorsilber geeigneten chemischen Entwickler (Ferrozitrat, neutrales Pyrogallol) hervorrufen, hingegen bei Behandlung mit den für Bromsilber passenden Entwicklern, wie Kaliumferrooxalat oder ammoniakalischem Pyrogallol.

Chlorsilber im Entwicklungsprozess. Die Färbung des Chlorsilbers im Licht wird erst nach relativ längerer Belichtungszeit sichtbar. Dagegen kann man mit Hilfe der bereits kurz besprochenen Entwicklungsprozesse (s. S. 86) nachweisen, dass Chlorsilber schon in sehr kurzer Zeit, wenn noch gar keine Färbung wahrnehmbar ist, eine Lichtveränderung erleidet, entweder indem man pulveriges Silber nach der Belichtung darauf niederschlägt (physikalischer Entwickelungsprozess), oder indem man ein kräftiges Reduktionsmittel darauf wirken lässt (chemischer Entwicklungsprozess). Dieses greift zuerst die belichteten Stellen an und bringt nach dem Belichten das Bild zur Erscheinung. Da Chlorsilber aber sehr leicht reduzierbar ist, so überträgt sich die Wirkung auch sehr bald auf die nicht belichteten Stellen und veranlasst allgemeinen Beschlag über die ganze Platte (Schleier), der jedoch bei gewissen Vorsichtsmassregeln vermieden werden kann.

Die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers mit Entwicklung ist erheblich geringer als die des Bromsilbers. Je nach der Natur des verwendeten Entwicklers muss man (nach Eder und Pizzighelli) Chlorsilber 40—500mal länger belichten als Bromsilber. Daher ist Chlorsilber selbst mit Entwicklung für den Negativprozess nicht geeignet. Chlormetalle und verschiedene Säuren wirken ungünstig auf die Empfindlichkeit (s. u.).

Über die Solarisationserscheinungen auf Chlorsilber siehe S. 163.

Die geringe Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers gegenüber dem Bromsilber ist merkwürdig mit Rücksicht darauf, dass ersteres durch chemische Reduktionsmittel bedeutend leichter reduzierbar ist als letzteres, merkwürdiger noch, wenn man bedenkt, dass nach den üblichen Anschauungen die Lichtempfindlichkeit der Halogensilberverbindungen vom Jodsilber zum Bromsilber ausserordentlich zunimmt. Danach sollte man, gestützt auf die Eigenschaften der periodischen Reihen der Elemente von Mendelejeff erwarten, im Chlorsilber den lichtempfindlichsten Körper zu finden. In der Tat konnte nun Lüppo Cramer (Phot. Korr. 1903, 714) nachweisen, dass Chlorsilbergelatine etwa dreimal so empfindlich ist, als ganz analog hergestellte Bromsilbergelatine. Er emulgierte Chlor- und Bromsilber in saurer Lösung bei niederer Temperatur und suchte jede Reifungsmöglichkeit zu vermeiden. Wenn in praxi die Bromsilbergelatine

so ausserordentlich viel empfindlicher ist als Chlorsilbergelatine, so liegt das also nicht in einer prinzipiellen Eigenschaft dieser beiden Verbindungen, sondern das Bromsilber ist deswegen empfindlicher als Chlorsilber, weil es in hohem Masse die Empfindlichkeitssteigerung durch den Reifungsprozess gestattet, der beim Chlorsilber, offenbar wegen seiner leichten Reduktion durch die Gelatine, nur innerhalb sehr enger Grenzen ausführbar ist. (L. C.)

b) Silberbromide.

Brom bildet mit dem Silber ebenso wie das Chlor zwei Verbindungen, das hypothetische Silberbromür (Ag_2Br?) und das bekannte Silberbromid (AgBr). Ersteres ist wichtig als Zersetzungsprodukt des letzteren und zeigt sich in seinem chemischen Verhalten dem Silberchlorür analog. Die Angaben über das Silberbromür (= Silbersubbromid) sind noch widersprechender und ungenauer als die über die analoge Chlorverbindung. Otto Vogel[1]) stellte Ag_2Br dar durch Zersetzung von Kupferbromür (Cuprobromid) mit Silbernitrat.

$$Cu_2 Br_2 + 4 Ag NO_3 = 2 Ag_2 Br + 2 Cu (NO_3)_2.$$

Lüppo Cramer erhielt ein ähnliches Produkt aus $Hg_2 Br_2$. Waterhouse, der die Versuche von Otto Vogel wiederholte, kam jedoch zu der Ansicht, dass nicht Ag_2 Br, sondern ein Gemenge von Ag + Ag Br vorläge.

Günther und Baur[2]) fanden, dass das Photobromid (analog dem Photochlorid eine feste Lösung von Ag_2 Br in Ag Br) in ähnlicher Weise wie das Photochlorid farbenempfindlich ist. Jedoch steht die Deutlichkeit der Abbildung des Spektrums beim Photobromid bedeutend zurück gegen die beim Photochlorid.

Silberbromid, das gewöhnliche Bromsilber (Molek.-Gewicht 188), ist ein in seinem chemischen Verhalten dem Chlorsilber ganz ähnlicher Körper, der beim Versetzen von Silberlösungen mit Brommetallen als ein gelblicher, käsiger Niederschlag erscheint, und sich in Ammoniak etwas schwerer, in den übrigen oben angeführten Lösungsmitteln des Chlorsilbers aber ebenso leicht wie Chlorsilber löst. Den meisten Chemikern ist das Bromsilber nur in zwei Zuständen bekannt, als käsig flockiger Niederschlag, wie es in Reagenzgläsern fällt, oder geschmolzen. Es war Stas vorbehalten, zu zeigen, dass das Bromsilber noch in ganz anderen Modifikationen auftritt. Aber

1) Eders Jahrb. 14, 533.
2) Eders Jahrb. 18, 616.

seine Publikationen blieben, obgleich er unter diesen Modifikationen eine höchst lichtempfindliche entdeckte, vier Jahr unbeachtet, bis man bei der Entdeckung der hochempfindlichen Gelatineplatten, die eine Umwälzung in der Photographie hervorbrachten, darauf zurückkam.

Stas' Bromsilbermodifikationen. Nach Stas kommt das Bromsilber in sechs verschiedenen Zuständen vor, die sich aber streng genommen auf vier reduzieren lassen: 1. Im flockigen Zustande; a) im flockig weissen, b) im flockig gelben. 2. Im pulverigen; a) im pulverig intensiv gelben, b) im pulverig perlweissen. 3. Im körnig weissgelben. 4. Im kristallisierten oder geschmolzenen, intensiv reingelben.[1])

A. Das flockige Bromsilber wird erzeugt, wenn man in der Kälte salpetersaures Silber mit löslichen Brommetallen oder Bromwasserstoffsäure, beide in verdünnten Lösungen von 0,5—1% Gehalt, versetzt. Der käsige Niederschlag ist ganz weiss, wenn man einen Überschuss von Silbersalz anwendet; er ist dagegen tief gelb, wenn man einen Überschuss von Brommetall nimmt.

Die weissen oder gelben Flocken zerfallen bald, wenn die Flüssigkeit neutral ist und wenn man dieselbe schüttelt, dagegen nur langsam, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

Die weissen und gelben Flocken, jedoch besonders die gelben, backen zusammen, wenn man sie in der Flüssigkeit sich selbst überlässt und nehmen mit der Zeit die Form einer plastischen Masse an von blassgelber oder stark gelber Farbe, je nach der ursprünglichen Farbe der Flocken.

Wenn man diese, nachdem sie den höchsten Grad der Zusammenbackung erreicht hat, an der Luft sich selbst überlässt, so zieht sie sich allmählig zusammen, erhärtet und bildet eine undurchsichtige, harte, klingende Masse, ähnlich wie sie Chlorsilber bei 200° bildet.

Das flockige Bromsilber, sowohl das weisse als das gelbe, schwärzt sich (soll wohl heissen färbt sich — V.) sehr schnell selbst in diffusem Licht, auch im zusammengebackenen Zustande; aber nach seiner Erhärtung wird es am diffusen Licht nur grünlich.

In einer Lösung von essigsaurem Alkali zerfällt das flockige Bromsilber freiwillig.

B. Das pulverige Bromsilber entsteht aus dem flockigen Bromsilber, wenn man es heftig mit Wasser schüttelt, und zwar sehr schnell, wenn die Flocken aus neutraler Lösung, und sehr langsam, wenn sie aus saurer Lösung gefällt sind. Zugleich ändert es die Farbe, es geht in einen Zustand feinster Verteilung über von einem weisslichen Gelb. Wenn es mit Wasser eingerührt wird, so bildet es damit einen Brei, der, auf Leinwand gebracht, das Wasser sehr stark zurückhält. Lässt man es an der Luft bei Lichtabschluss freiwillig trocknen, so zieht es sich zusammen, bleibt aber pulverig und gelbweiss. Bei der geringsten Berührung zerfällt es; erwärmt man es aber nach dem Trocknen, so erhärtet es und nimmt eine gelbe, intensive Farbe an.

---

1) Streicht man den geschmolzenen, als photographisch nicht in Betracht kommend, so bleiben nur drei.

Im Breizustande ist es weniger durch das Licht veränderlich, als das weisse, flockige Bromsilber, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ändert es sich viel rascher als das pulverige Chlorsilber.

C. Das körnige Bromsilber entsteht, wenn man mit Wasser angerührtes, flockiges oder pulveriges Bromsilber in siedendes Wasser giesst: es verwandelt sich dann augenblicklich in einen feinen Staub von ausserordentlicher Zartheit, dieser ist das körnige Bromsilber. Man produziert es direkt, wenn man zu einer siedenden Lösung von salpetersaurem Silber 1 : 1000 eine genügende Quantität einer siedenden, sehr verdünnten Lösung von Bromammon giesst.

Der körnige Staub, welchen man aus flockigem Bromsilber erhält, ist von einem matten Gelbweiss, während das aus pulverigem Bromsilber oder aus sehr verdünnten Lösungen hervorgehende von einem brillanten Gelbweiss ist. Nach tagelangem Sieden (unter fortwährender Erneuerung des Wassers) verteilt sich das Bromsilber mehr und mehr, bis es schliesslich im Wasser suspendiert bleibt und dasselbe milchig macht. In diesem Zustande zeigt das Bromsilber einen brillanten Reflex und setzt sich erst nach sehr langer Zeit ab; nach Abfluss der Flüssigkeit erscheint es dann perlweiss. In Berührung mit einer konzentrierten Lösung von Bromammon wird das perlweisse Bromsiber augenblicklich intensiv gelb.

Sowohl das matte als auch das brillante gelbe, körnige und das perlweisse Bromsilber bilden die lichtempfindlichsten Körper, welche man kennt. Es genügt, sie im Glaskolben zwei oder drei Sekunden in der blassblauen Flamme einer Bunsenlampe zu sieden, um sie zu schwärzen.

D. Von der Löslichkeit des Bromsilbers im Wasser. Das flockige und pulverige Bromsilber ist in reinem und mit Salpetersäure oder Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuertem Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 33° nicht merklich, dagegen über 33° merklich löslich (jedoch in sehr geringer Menge). Das körnige Bromsilber ist nur bei Temperaturen über 50° merklich löslich, wenn auch schwach.

Wenn man über 33° hergestellte Lösungen von flockigem Bromsilber mit Lösungen von Bromkalium oder salpetersaurem Silber versetzt, so trüben sie sich.

Von körnigem Bromsilber löst siedendes Wasser 0,000,003502 seines Gewichts (also Millionen Gramm Wasser $3^1/_2$ *g* Bromsilber) auf. Enthält das Wasser 1% Salpetersäure, so lösst es die $1^1/_2$fache Menge (genau 5,4 auf eine Million). Lässt man eine gesättigte Lösung von Bromsilber erkalten, so scheidet sich keineswegs alles Bromsilber aus. Die Lösung hält nach Art der übersättigten Lösungen eine gewisse Quantität des Bromsilbers zurück. Zusatz von „Zehntel“ Bromkaliumlösung oder „Zehntel“ Silberlösung der Chemiker veranlasst aber sofortige Ausscheidung des Bromsilbers.

Stas konstatierte ferner die geringe Löslichkeit des flockigen Bromsilbers in einer kalten Lösung von essigsaurem Natron: 1 *l* löst bei 15° 0,0029 Bromsilber, d. i. doppelt so viel, als reines siedendes Wasser von körnigem Bromsilber aufzunehmen vermag.

Photographisch - chemische Untersuchungen über die verschiedenen Bromsilberarten. Stas hat bei seiner Untersuchung auf die photographischen Eigenschaften seiner Bromsilbermodifikationen wenig Rücksicht genommen. Mit dem Entwickler hat er keine Versuche gemacht, ebensowenig mit Gelatinelösungen. Aus Analogien ergibt sich, welche seiner Modifikationen beim Bromsilberemulsionsprozess entsteht. Gewöhnlich nimmt man an, die körnige, weil die hochempfindliche Gelatineemulsion in gleicher Weise (durch tagelanges Warmhalten oder stundenlanges Sieden) entsteht, wie die körnige, hochempfindliche Stassche AgBr-Modifikation. Monckhoven nimmt nur zwei Modifikationen des Bromsilbers an, die weisse (in Kollodemulsionen und kalt bereiteten Gelatineemulsionen enthaltene) und die grüne (eher grüngelbe) der digerierten oder mit Ammoniak behandelten Gelatineemulsionen.

Sehr charakteristisch ist, dass es bisher nicht gelang, die hochempfindliche Modifikation des Bromsilbers in anderen Medien als wässerigen oder nur wenig alkoholhaltigen Lösungen zu erzeugen.

Monckhoven erklärt, dass die weissen Bromsilberschichten, welche sich rasch im direkten Sonnenlichte färben, sich am langsamsten in der Entwicklung schwärzen, während die grünlichen Schichten dagegen, welche sich bei direkter Belichtung schlecht färben, am empfindlichsten gegenüber dem Entwickler sind. Vogel fand das Gegenteil.

Abney erklärt, gegen Eder, dass nicht bloss längeres Digerieren, sondern auch längeres Stehen der geronnenen Emulsionen in der Kälte die Empfindlichkeit erhöht. So erhöht nach seinem Versuchen dreitägiges Stehen die Empfindlichkeit der Emulsion auf das Dreifache.

Dieser Versuch scheint namentlich bei Anwesenheit von nur wenig Gelatine zu glücken. Nach Cothesworth wird gesilberte Gelatinelösung, die so dünn ist, dass sie gar nicht erstarrt, durch 24stündiges Stehen in der Kälte angeblich ebenso empfindlich als durch halbstündiges Kochen. In mässig konzentrierten Gelatinelösungen konnte Verfasser durch 48stündiges Stehen in der Kälte keine merkliche Empfindlichkeitsvermehrung konstatieren.

Die Wirkung des Ammoniaks auf Bromsilber. Wie oben bemerkt, wird Gelatinebromsilber nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch Einfluss von Alkalien, namentlich Ammon, in blauempfindliches Bromsilber übergeführt. Diese Reaktion wird ganz

bedeutend beschleunigt durch Wärme, doch tritt bei längerer, bzw. stärkerer Erwärmung meist Gefahr der Schleierbildung ein. Eder rät, die Temperatur nicht höher als bis 40° C. oder 32° R. bei Gegenwart von Ammon zu steigern. Sehr rasch geht die Umwandlung beim Fällen des Bromalkalisalzes mit ammoniakalischer Silberlösung vor sich. Ammoniak wirkt aber (ähnlich kohlensauren Alkalien) nicht bloss auf die Empfindlichkeit, sondern auch auf die Intensität. Diese Wirkung zeigt sich schon in wenigen Minuten. Bromsilber löst sich gleich Chlorsilber und Jodsilber auch in Ammoniak und liefert so schöne mikroskopische Kristalle (Eder).

Eder nimmt an (a. a. O.), dass durch Ammoniak das weisse Bromsilber der Kollodiumemulsion in „grünes" übergehe, aber diese Modifikation ist viel weniger empfindlich, als die „grüne" der gekochten Gelatineemulsion.

Vogel kam auf Grund seiner Versuche[1]) zu dem Resultat, dass Gelatinebromsilber und Kollodiumbromsilber zwei wesentlich, sogar chemisch, verschiedene Modifikationen von Bromsilber bilden. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ist es unmöglich, die Eigenschaften der beiden Modifikationen so scharf gegeneinander abzugrenzen, wie Vogel es getan hat. Manche Eigenschaften, wie z. B. die leichte Reduzierbarkeit durch Entwickler und der bedeutend stärkere Einfluss der optischen Sensibilisation, die nur dem violettempfindlichen Kollodiumbromsilber zukommen sollten, sind ebensogut bei ungereiftem, äusserst feinkörnigem Gelatinebromsilber zu finden. Immerhin sind aber die zwischen den beiden Modifikationen bestehenden Unterschiede sehr beachtenswert.

Vogel erzeugte Bromsilber in bromidhaltigen Gelatine- oder Kollodlösungen (erstere natürlich wässrig, die andere alkoholisch) als „Emulsion" teils in der Kälte, teils in der Wärme. Die Emulsion selbst wurde zum Teil frisch bei gelinder Temperatur auf Platten gegossen und getrocknet, teils vorher gekocht oder nach Monckhoven mit Ammoniak behandelt. Er versuchte ferner aus dünnen Gelatinelösungen oder Kollodien gefälltes Bromsilber sich langsam absetzen zu lassen, das Präzipitat auszuwaschen, frisch mit Kollodium oder Gelatinelösung zu mischen und damit Platten zu präparieren; endlich fällte er reines Bromsilber ohne Kolloidsubstanz mittels reiner wässriger oder alkoholischer Bromidlösungen und suchte dieses auf Platten zu tragen, indem er Gelatinelösung oder Kollodium als Bindemittel benutzte.

1) Phot. Mitt. XIX, 34. Berichte der chem. Ges. 1883, S. 1172.

Das Resultat aller dieser Versuche ist, dass die verschiedenen Stasschen Bromsilbermodifikationen nur Varianten ein und derselben Modifikation (des sogenannten blauempfindlichen AgBr) sind, dass sie somit mehr Aggregationen als chemische Modifikationen sind. In der Tat erkennt man aus Stas' Beschreibung deutlich, dass zwischen den verschiedenen Aggregationen wesentlich nur physikalische Unterschiede bestehen.

Blau- und violettempfindliches Bromsilber. Vogels Versuche ergaben, dass man im wesentlichen zwei Bromsilbermodifikationen unterscheiden kann, das aus wässrigen Lösungen und das aus alkoholischen Lösungen gefällte; das erstere nennt er nach der Stelle des Maximums seiner Empfindlichkeit für das Sonnenspektrum (Wellenlänge 450) blauempfindlich, das andere nach gleichem Prinzip violettempfindlich, weil das Maximum seiner Empfindlichkeit im Indigo bis Violett bei Wellenlänge 438—440 liegt.

Es macht hierbei keinen Unterschied, ob die wässrige oder alkoholische Flüssigkeit, in welcher man das Bromsilber erzeugt, Gelatine bzw. Kollodium enthält, ob man die Fällung mit Überschuss von löslichem Bromid oder Silbersalz vornimmt, ob sie in der Kälte oder in der Hitze geschieht, ob das Bromsilber mit Ammon behandelt ist oder gekocht ist oder nicht.

Bedingung ist nur, dass bei Fällung des violettempfindlichen Bromsilbers Lösungen, die mittels fast absoluten Alkohols (96°) gefertigt sind, verwendet werden. Aus wasserhaltigen, alkoholischen Lösungen schlägt sich auch blauempfindliches Bromsilber nieder.

Die Vogelschen Angaben über die verschiedene Empfindlichkeit der beiden Bromsilbermodifikationen gegen Spektralfarben wurden von Eder bestätigt. (Eders Handb. II, 377.)

Die Unterscheidung von Bromsilbermodifikationen nach der Farbe, wie sie Monckhoven vorschlug, hat Vogel verworfen, denn das „weisse" (besser gesagt weissliche) Bromsilber der kalt hergestellten Gelatineemulsion ist mit dem ebenfalls weissen Bromsilber der Kollodemulsion nicht identisch, wie Monckhoven annahm. Dann wird ferner die Farbe sehr wesentlich durch den Umstand beeinflusst, ob Bromid oder Silbernitrat bei der Fällung im Überschuss vorhanden ist, während dieser Umstand auf das spektrale Verhalten des Bromsilbers gar keinen Einfluss ausübt. Ein Bild dieses Verhaltens der beiden Bromsilbermodifikationen gibt beistehende Figur. Dasselbe zeigt die Intensität der Lichtwirkung an ver-

schiedenen Stellen des durch die Sonnenlinien markierten Spektrums für blau- und violettempfindliches Bromsilber in Kurven an.

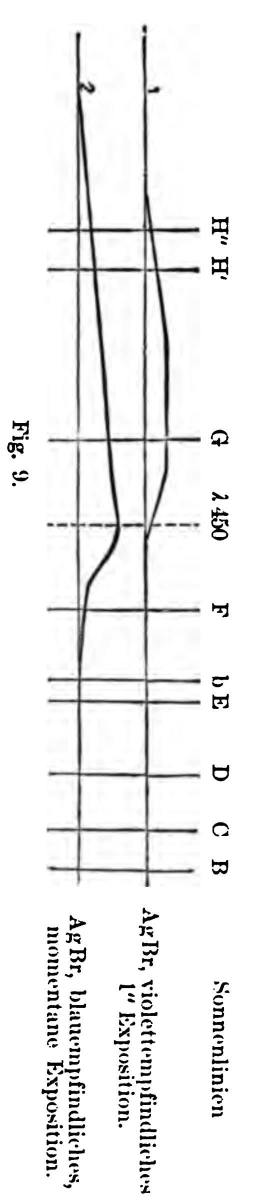


Fig. 9.

Bekanntlich steht nun aber chemische Wirkung mit Lichtabsorption im engsten Zusammenhang. Wo das Maximum der Absorption im Spektrum liegt, da befindet sich auch das Maximum der chemischen Wirkung.

Ferner ist bekannt, dass die Absorptionsstreifen eine Verschiebung erleiden, je nach der Natur des Mediums, in welchen der absorbierende Körper inkorporiert wird. Insofern konnte der Unterschied in der Lage des Maximums der photochemischen Wirkung bei beiden Bromsilberarten auf den Unterschied der Medien — hier Gelatine, dort Kollodium —, welche das Bromsilber einschliessen, zurückgeführt werden. Um über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, wurde blauempfindliches Bromsilber für sich dargestellt (durch Fällen wässriger Gelatinelösungen und Absetzen) und dieses in Kollodium verteilt. Hierbei zeigt sich das Maximum der photographischen Wirkung unverändert an derselben Stelle (λ 450). Es konnte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die Verschiedenheit in der Lage des Maximums der Empfindlichkeit nicht in der Verschiedenheit des Mediums liegt, sondern in der Verschiedenheit der Natur des Bromsilbers selbst.

Auffallend ist die ungleiche Verteilbarkeit der beiden AgBr-Modifikationen in Gelatinelösung bzw. Kollodium. Bereitet man eine Lösung von 3 *g* Bromammon in 100 *ccm* Alkohol von 96° und versetzt diese mit 5 *g* Silbernitrat, welche durch Sieden in 10 *ccm* Alkohol von 86° gelöst sind, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der in keiner Hinsicht sich von den unter gleichen Verhältnissen aus wässrigen Lösungen gefällten unterscheidet. Wäscht man beide Niederschläge aus, und zwar den einen mit Alkohol, den anderen mit Wasser, so erhält man schliesslich beim Trocknen grobkörnige Massen, die, um photographisch geprüft zu

werden, in Kollodium- bzw. Gelatinelösung durch Schütteln verteilt werden müssen. Hier macht sich nun ein sehr auffälliger Unterschied bemerkbar. *Das aus Alkohol niedergeschlagene trockene Bromsilber verteilt sich gar nicht in Gelatinelösung, sehr leicht dagegen das mit Wasser gefällte.* Gerade das umgekehrte Verhalten zeigen die beiden Substanzen aber zu Kollodium; hier verteilt sich das mit Alkohol gefällte Bromsilber vortrefflich, schlecht dagegen das aus Wasser gefällte. Immerhin gelang die Verteilung des letzteren in Kollodium noch soweit, um das oben erwähnte, vergleichende Experiment anstellen zu können, während umgekehrt alle Versuche, aus Alkohol gefälltes Bromsilber in Gelatinelösung zu verteilen, scheiterten. *Nur wenn dasselbe ungetrocknet in die Gelatinelösung getragen wurde, war eine Verteilung möglich.*

Es muss hier bemerkt werden, dass Fällung aus alkoholischen bzw. wässrigen Lösungen ohne Anwendung einer Kolloidsubstanz immer ein grobes, für photographische Zwecke wenig geeignetes Material ergibt. Man pflegt daher für Zwecke der Photographie das Bromsilber stets bei Gegenwart von Gelatine oder Kollodium zu fällen; hierbei zeigt es sich viel feiner verteilt. Weitere Unterschiede der beiden Modifikationen sind:

1. *die ungleiche Reduzierbarkeit. Das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer zu Metall reduzierbar als das violettempfindliche.* Fertigt man Bromsilberkollodiumplatten (z. B. durch Niederschlagen eines bromsalzhaltigen Kollodiums mit alkoholischer Silbernitratlösung, Aufgiessen der so gewonnenen „Emulsion“ auf Platten und Waschen der erstarrten Fläche mit destilliertem Wasser) und Bromsilbergelatineplatten (durch Niederschlag einer gelatinehaltigen Bromidlösung und ähnlicher weiterer Behandlung wie vorhin) und übergiesst beide mit einer Lösung von ammoniakalischer Pyrogallussäure (dieselbe, die in der Photographie als „chemischer“ Entwickler dient), so schwärzt sich die Kollodiumplatte sehr rasch unter Reduktion des Bromsilbers, die Gelatineplatte nur sehr langsam. Aus diesem Grunde können für Gelatineplatten viel stärkere „chemische“ Entwickler in Anwendung gebracht werden, als für Kollodiumplatten. Die Erklärung, dass die Kollodschicht leichter für flüssige Agenzien durchdringlich sei als die Gelatine, ist hinfällig, da auch das in der leicht durchdringlichen Kollodgelatine eingebettete blauempfindliche Bromsilber dieselbe schwere Reduzierbarkeit zeigt. Ein fernerer Unterschied ist

7. Das ungleiche Verhalten zu chemischen und optischen Sensibilisatoren. Bekanntlich gibt es Körper, die durch ihre Fähigkeit, bei der Belichtung eines lichtempfindlichen Stoffes einen der freiwerdenden Bestandteile zu binden, die Lichtwirkung ganz bedeutend befördern. (Dieselben werden unten noch eingehender besprochen werden.) Diese Wirkung der Sensibilisatoren oder Beschleuniger zeigt sich auffallend bei AgBr-Kollodium, viel weniger aber bei AgBr-Gelatineplatten. Teilweise können hier Nebenwirkungen auf die Gelatineschicht die Schuld tragen (a. a. O.). Eder erklärt die günstigere Wirkung der optischen Sensibilisatoren auf violettempfindliches Bromsilber dadurch, dass in Bromsilberkollodiumemulsion der sensibilisierende Farbstoff wegen seiner geringen Verwandtschaft zum Kollodium besser auf das zu färbende Bromsilber einwirken kann. In der Tat mag hierdurch und durch die grosse Feinkörnigkeit des Kollodiumbromsilbers das verschiedene Verhalten zu den Sensibilisatoren seine Erklärung finden. Als Beispiele seien Eosin und Äthylviolett genannt, die beide Bromsilberkollodium sehr günstig, Bromsilbergelatine gar nicht (Äthylviolett) oder nur sehr schwach (Eosin) sensibilisieren. — Ein weiterer Unterschied ist:

8. das ungleiche Verhalten gegen die photographischen Entwickler. Das belichtete blauempfindliche Bromsilber ist gegen den chemischen Entwickler ganz bedeutend (mindestens 10mal) empfindlicher als gegen den physikalischen. Das violettempfindliche gegen ersteren höchstens dreimal empfindlicher als gegen letzteren.

Auch hier ist zu bemerken, dass wenig empfindliche, also feinkörnige Gelatineplatten sich viel leichter und schneller entwickeln lassen als hochempfindliche, grobkörnige. Auch die physikalische Entwicklung und die Hervorrufungsmethoden mit chlorammonium- oder rhodanammoniumhaltigen Entwicklern, die auf eine „physikalische" Entwicklung hinauslaufen, geben nachgewiesenermassen nur bei feinkörnigen Bromsilbergelatineplatten gute Resultate (s. u.).

Vogel führt schliesslich als weiteren Unterschied zwischen den beiden Bromsilbermodifikationen an, dass die Empfindlichkeit des blauempfindlichen, mittels Bromkaliumüberschuss hergestellten Bromsilbers durch längeres Erhitzen unter Wasser ganz bedeutend (bis auf das [illegible] zwanzigfache), die des violettempfindlichen, in Alkohol gefällten Bromsilbers dagegen nur ganz unbedeutend (höchstens auf das Doppelte) gesteigert wird. Diese Steigerung der Empfindlichkeit [illegible] offenbar [illegible] Eigenschaft der betreffenden

Bromsilbermodifikation als vielmehr in der Einwirkung des Mediums, in dem das Bromsilber erwärmt wird.

Die Herstellung der jetzt üblichen, hochempfindlichen Gelatineplatten beruht auf der Empfindlichkeitszunahme, welche Bromsilber in neutralen oder ammoniakalischen Gelatinelösungen in der Wärme erfährt. Mit Steigerung der Empfindlichkeit ändert sich das spektrale Verhalten dieses Bromsilbers nur in quantitativer Hinsicht; es nimmt eine mehr grünliche Farbe an und zeigt eine vermehrte Empfindlichkeit nicht nur gegen die hellblauen, sondern auch gegen die sämtlichen übrigen Strahlen des Spektrums. Nebenstehende Figur drückt in Kurven die Intensität und Ausdehnung der bei drei verschiedenen Expositionszeiten ($^1/_8$, eine und drei Sekunden, bzw. drei, zehn und zwanzig Sekunden) gewonnenen Spektralbilder aus. Fig. 10.

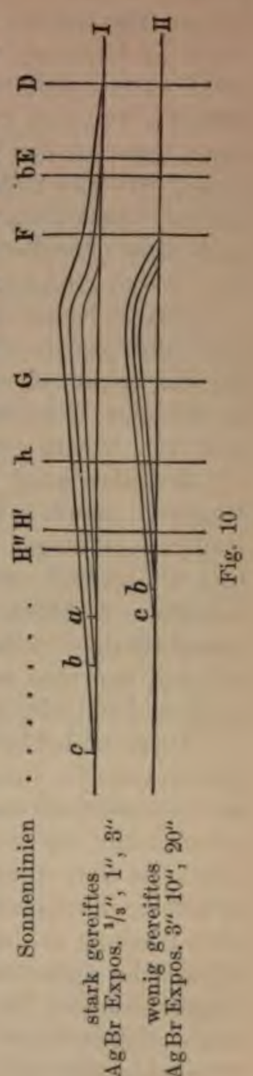


Fig. 10

In Silbernitratlösungen löst sich Bromsilber etwas leichter als Chlorsilber und liefert damit unter Umständen Kristalle einer Verbindung der Formel $AgNO_3 + AgBr$, die jedoch durch Wasser zerfällt.

Im Lichte färbt sich Bromsilber blassgrauviolett unter deutlicher Entwicklung von Brom. Die zurückbleibende blassgrauviolette Masse gibt an kochende Salpetersäure kein Silber ab. Bromsilber zersetzt sich im Lichte wahrscheinlich in freies Brom und Silberbromür. Sahler nimmt auch hier die Bildung eines Oxybromids an, Lea die Bildung eines Photobromids (s. u. S. 156).

c) Jodsilber

(AgJ) bildet sich als ein gelber Niederschlag beim Versetzen von Silbersalzen mit Jodkalium. Dieser gelbe Niederschlag ist in vielen Stücken dem Chlorsilber und Bromsilber ähnlich, zeigt aber doch einige charakteristische Unterschiede. Man erhält es schon als Körper von auffällig verschiedenen Eigenschaften, je nachdem man beim

Darstellen überschüssige Silberlösung oder überschüssige Jodkaliumlösung anwendet. Im ersteren Falle bildet es einen mehr orangegelben, käsigen, im letzteren Falle einen mehr blassgelben, pulverigen Niederschlag. Der erstere färbt sich im Lichte, der letztere nicht. Das Jodsilber ist fast unlöslich in Ammoniak (ein Teil Jodsilber löst sich in etwa 2500 Teilen stärksten Ammoniaks). Dadurch unterscheidet es sich vom Bromsilber und Chlorsilber; dagegen ist es, wie alle anderen Silbersalze, löslich in unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium usw. Wie beim Brom- und Chlorsilber hat Stas auch beim Jodsilber verschiedene Modifikationen erkannt, die wir hier, weil photographisch unwichtig, übergehen.[1])

Das Jodsilber (Verbind.-Gew. 235) besitzt nach Rodwell bei 116° die grösste Dichtigkeit. Beim Schmelzen wird es amorph, langsam erkaltend erleidet es im Erstarrungsmoment eine plötzliche Kontraktion, bei 116° aber, wo es in den kristallinischen Zustand übergeht, wieder eine plötzliche Ausdehnung.

Jodsilber zeigt ein eigentümliches Verhalten zu Silberlösungen. Während nämlich Chlorsilber und Bromsilber nur sehr schwer in Höllensteinlösungen löslich sind und eine Lösung von 10% $AgNO_3$ kein Chlorsilber und Bromsilber aufzulösen vermag, löst sich das Jodsilber verhältnismässig leicht darin auf und bildet dann eine kristallisierbare weisse Verbindung $2AgNO_3 + AgJ$, den Jodsilbersalpeter, den man aus sehr konzentrierten Silberlösungen in Kristallen erhalten kann, die aber durch viel Wasser zersetzt werden.[2])

Diese Löslichkeit des Jodsilbers in Silberlösungen ist ein für die photographische Praxis wichtiger Umstand. Der Photograph braucht als lichtempfindliche Substanz im nassen Negativprozesse eine Jodsilberschicht, die er erzeugt, indem er eine jodmetallhaltige Kollodiumschicht in eine Silberauflösung taucht. Hierbei bildet sich zunächst Jodsilber; dieses wird aber bei längerem Verweilen in der Lösung oft vollständig wieder aufgelöst. Deshalb müssen die photographischen Silberbäder stets vorher mit Jodsilber versetzt werden, um das Auflösungsvermögen für Jodsilber zu vermindern. Alkohol, Äther, Essigsäure, Salpetersäure befördern die Löslichkeit des Jodsilbers im Silberbade sehr bedeutend, die letztgenannte Säure am meisten. Ein abnormes Verhalten zeigt diese Lösung gegenüber der Temperatur. Während andere Körper mit wenigen Ausnahmen in der Wärme löslicher sind, als in der Kälte, verhält sich das Jodsilber in

1) Näheres Annales d. chim. et physique III. 1874.
2) K. Hellwig, Chem. Zentralblatt 1900, Bd. 2, 715.

Silberbädern gerade umgekehrt. Dasselbe löst sich in der Kälte leichter, in der Wärme schwerer; erwärmt man eine gesättigte Auflösung, so trübt sie sich unter Ausscheidung von Jodsilber, beim Erkalten wird sie wieder klar. Diese Erscheinung ist in der photographischen Praxis nicht selten. Im hohen Sommer beobachten Photographen zuweilen, dass ihr Silberbad sich plötzlich trübt, dass es über Nacht von selbst und ohne Bodensatz zu liefern, wieder klar wird, indem durch die nächtliche Abkühlung das ausgeschiedene AgJ sich wieder löst. Wenn sich die ausgeschiedenen Kristalle auf die Platten ablagern, so veranlassen sie feine Löcher in der Kollodiumschicht.

Eine Silberlösung 1 : 10 kann auf 100 *ccm* bei 16° 0,053 Jodsilber auflösen, eine Silberlösung 1 : 8 in 100 *ccm* 0,077 Jodsilber. Alkoholische und ätherische Bäder lösen mehr, doch erreicht die Menge des aufgelösten Jodsilbers noch nicht 1 pCt. des im Bade enthaltenen salpetersauren Silbers.

Durch Wasser wird dieses Jodsilber ausgeschieden, eine Lösung von $3^1/_2$ pCt. Silbersalz enthält fast kein Jodsilber mehr. Ebenso leicht wie Jodsilber sich in salpetersaurer Silberlösung löst, löst es sich auch in Jodkalium, Jodnatrium usw., indem sich hier Doppelsalze ($AgJ + KJ$ oder $AgJ + 2KJ$) bilden. Diese Doppelsalze werden durch viel Wasser zersetzt und blassgelbes Jodsilber im feinpulverigen Zustande ausgeschieden.

Jodsilber, hergestellt durch Räucherung von Silberplatten in Jod, zeigt bei Jodüberschuss eine merkwürdige physikalische Veränderung; es wird trübe (Schultz, Sellack).

Das käsige, dunkelgelbe Jodsilber, welches man in überschüssiger Silberlösung erhält, färbt sich im Lichte grünlichgrau; das pulverige, bei Überschuss von Jodkalium erhaltene, erleidet im Lichte scheinbar keine Farbenveränderung. Dennoch werden beide bei der Belichtung in eigentümlicher Weise affiziert; sie erlangen die Fähigkeit, pulveriges Silber oder Quecksilber anzuziehen, wenn dieses mit ihnen im statu nascendi in Berührung gebracht wird (Entwicklungsprozess s. S. 85). Das käsige dunkelgelbe Jodsilber zeigt sich in dieser Hinsicht bedeutend empfindlicher als das pulverige hellgelbe, so dass letzteres lange Zeit für völlig unempfindlich gehalten wurde, bis Lea seine Empfindlichkeit nachwies.

Während aber beim belichteteten Chlor- und Bromsilber der Zerfall in halogenärmere Verbindungen und Cl oder Br leicht durch chemische Mittel nachgewiesen werden kann, gelingt es weder mit Stärkekleister noch mit Schwefelkohlenstoff, eine Spur freien Jods

bei der Belichtung des Jodsilbers aufzufinden. Die Meinung, dass sich vielleicht Silbersubjodid und Silbersuperjodid bilde, erschien Vogel unhaltbar; Eder kam jedoch kürzlich, gestützt auf sehr triftige Gründe, auf diese Anschauung zurück.[1]) Carey Lea hat beobachtet, dass frisch gefälltes Jodsilber eine verdünnte Jodlösung entfärbt, indem es das Jod aufnimmt, und Schmidt wies die Existenz eines Silbertrijodids nach. Diese Tatsachen veranlassten Eder, die Zersetzung des Jodsilbers im Lichte durch folgendes Reaktionsschema auszudrücken:

$$5\,AgJ \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} AgJ_3 + 2\,Ag_2J$$

Diese Formel deutet an, dass die am Lichte stattfindende Zersetzung des Jodsilbers im Dunkeln wieder zurückgeht: wenn der Zwang der Lichtwirkung aufhört, gibt das Trijodid einen Teil seines Jods wieder an das Subjodid ab.

In der Tat geht das latente Bild auf Jodsilber-Daguerreotypplatten im Dunkeln ziemlich schnell zurück, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Lüppo-Cramer stellte ferner fest, dass Jodsilbergelatineplatten (vergl. Seite 197) sich nach mehrstündiger Belichtung dunkel färben, durch Befeuchten mit Wasser aber momentan ausbleichen. Diese Erscheinungen lassen sich sehr gut mit dem Ederschen Reaktionsschema erklären.

Jodabsorbierende Körper, wie Höllensteinlösung, arsenigsaures Natron, Tannin usw. haben die Eigentümlichkeit, die Zersetzung des Jodsilbers im Lichte sehr energisch zu befördern. (Sensibilisatoren s. unten.) Während sich reines Jodsilber im Lichte langsam nur blassgrün färbt, färbt sich Jodsilber in Berührung mit genannten Körpern viel schneller und dunkler.

Durch Entwickler wird Jodsilber viel schwerer reduziert als Bromsilber; eine interessante Arbeit über Jodsilbergelatineplatten veröffentlichte Lüppo-Cramer (s. unten S. 144). In der photographischen Praxis spielt das Jodsilber eine grosse Rolle im sogenannten nassen Kollodiumprozess, im Bromsilbergelatineverfahren dient es nur als Zusatz zur Bromsilberemulsion. Nach Eder schwankt der praktisch zulässige Jodsilbergehalt in der Bromsilberemulsion von 1 bis 6 pCt. Emulsionen mit mehr Jodsilber geben

---

1) Eders Jahrb. 19, 88.

flaue schwer entwickel- und fixierbare Platten. Ein mässiger Jodgehalt soll die Trockenplatten empfindlicher und klarer machen, auch sollen die Lichthoferscheinungen bei Jodbromplatten weniger auftreten als bei reinen Bromsilberplatten.

Eder erklärt die günstige Wirkung des Jodsilbers in einer Bromsilberemulsion je nach der Art, wie das Jodsilber der Emulsion einverleibt wurde, verschieden.[1])

Es ist nämlich nicht gleichgiltig, ob man eine Bromsilberemulsion mit fertiger Jodsilberemulsion vermischt oder ob man direkt ein Gemenge von Ag Br und Ag J erzeugt, indem man Silbernitrat mit einem Gemisch von Bromiden und Jodiden umsetzt. Im ersteren Falle bleibt das Jodsilber neben dem Bromsilber bestehen, im letzteren soll sich nach Eder eine Doppelverbindung von Ag Br und AgJ bilden. Die Verschiedenheit der in der angedeuteten Weise hergestellten Emulsionen zeigt sich besonders in ihrem Verhalten gegen farbiges Licht.

Jodsilber für sich zeigt nur bei langer Belichtung nach dem Hervorrufen ein Maximum zwischen *G* und *F*, die Wirkung des Spektrums dehnt sich bis gegen *H* und gegen *F* aus. Für das äusserste Ultraviolett (bei $\lambda = 1900$) ist es dagegen gut empfindlich.[2])

Jodbromsilbergelatine, nach der oben erwähnten ersten Methode dargestellt, zeigt deutlich zwei Maxima, die durch ein Minimum getrennt sind und der Empfindlichkeit von AgBr und Ag J entsprechen. Bei der nach der zweiten Methode hergestellten Emulsion verschmelzen die Maxima, es tritt also das erwähnte Minimum hier nicht auf.

Einfluss verschiedener Substanzen auf die chemische Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze.[3])

Chemische Färbung. Von den drei Körpern Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber färbt sich das Chlorsilber im Lichte am dunkelsten, weniger dunkel das Bromsilber, am wenigsten das Jodsilber, die beiden ersten unter deutlich nachweisbarer chemischer Zersetzung, das letztere ohne direkt nachweisbare chemische Veränderung.[4]) Dieses Verhalten der drei Haloidsalze im Sonnenlicht wird wesentlich modifiziert durch den Einfluss fremder Substanzen,

1) Eders Handbuch III, 121.

2) Schumann, Eders Jahrb. 97, S. 357.

3) Unter chemischer Lichtempfindlichkeit verstehen wir jene, welche auch ohne Anwendung photographischer Operationen (Entwicklung usw.) zum Vorschein kommt.

4) Siehe S. 127.

mit denen sie in Berührung sind.[1]) **Hier ist zunächst anzuführen: der Einfluss des Wassers.** Chlorsilber und Bromsilber unter Wasser belichtet, liefern nicht freies Chlor und freies Brom, sondern Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Wasser reagiert daher sauer; im Übrigen bildet sich hier ebenfalls Silberchlorür und Bromür. Beim Belichten von Jodsilber unter Wasser bleibt dieses neutral.

Einfluss der Säuren. Dieselben verlangsamen die chemische Veränderung, welche Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber im Licht erleiden. Unter Salpetersäure von 1,2 sp. G. färbt sich Jodsilber gar nicht, ebenso bleibt Chlorsilber unter konzentrierter Schwefelsäure weiss. Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure verlangsamen die Farbenveränderung des Jodsilbers im Lichte, auf Bromsilber wirken sie ebenso, jedoch schwächer.

Dieser verzögernde Einfluss der Säuren tritt auch in der praktischen Photographie deutlich hervor. In „sauren Bädern" präparierte Platten sind weniger empfindlich als in neutralen Bädern präparierte.

Merkwürdig ist, dass im Lichte gefärbtes Bromsilber durch Salpetersäure von 1,2 sp. G. etwas gebleicht wird, Jodsilber nimmt dadurch wie auch schon durch Wasser (S. 128) seine ursprüngliche gelbe Farbe vollständig wieder an.

Das blauempfindliche Bromsilber ist gegen Säuren viel weniger empfindlich als das violettempfindliche. So enthält die Vogelsche Emulsion $33^1/_3$ pCt. Essigsäure, ohne dass diese der Empfindlichkeit Eintrag täte.

Verschiedene Salze wirken ähnlich den Säuren. Chlorsilber, welches eine Spur Quecksilberchlorid enthält, färbt sich gar nicht im Lichte, wahrscheinlich bildet sich hier eine im Lichte nicht zersetzbare Doppelverbindung. Nach Sahler soll trotz der Gegenwart von $HgCl_2$ die Zersetzung im Lichte sofort erfolgen, wenn man Wasserstoffsuperoxyd hinzubringt.

Lösliche Haloidsalze. Sehr auffällig ist ferner der Einfluss der löslichen Chloride, Bromide und Jodide. Diese verringern die Lichtempfindlichkeit der drei Silberhaloidsalze sehr merklich, am schwächsten Chlormetalle, am stärksten Jodmetalle, weil sie zum Teil eine Umsetzung des Silberbromids und Chlorids herbeiführen und dadurch Jodsilber bilden.

---

1) Die Feinkörnigkeit des Halogensilbers ist ebenfalls von grossem Einfluss auf die chemische Lichtempfindlichkeit. So läuft z. B. eine unempfindliche (feinkörnige) Bromsilbergelatineplatte im Licht viel stärker an als eine hochempfindliche.

Nun gibt es bekanntlich eine Reihe von Körpern, welche die Veränderungen, die gedachte Salze im Lichte erleiden, entschieden befördern; das sind die sogenannten Sensibilisatoren oder Beschleuniger.[1])

Sensibilisatoren. Bromsilber und Jodsilber färben sich im Lichte unter Höllensteinlösung viel schneller und intensiver als im reinen Zustande. Bei Chlorsilber tritt diese Erscheinung weniger hervor. Bromsilber färbt sich dabei tief violett, Jodsilber dunkelgrün. Be der Belichtung des Bromsilbers unter Höllensteinlösung scheidet sich, wie Vogel nachwies, auch pulveriges metallisches Silber aus.

Diese intensive Zersetzung erklärt sich nach Vogels Versuchen durch die kräftige chemische Absorption, welche salpetersaures Silber gegen freies Brom und Jod ausübt, denn noch andere jodbindende Körper befördern die Veränderung des Jodsilbers im Lichte in sehr merkbarem Grade, z. B. Tannin, Gallussäure, Pyrogallol, Blutlaugensalz, Morphin, arsenigsaures Natron, Brechweinstein. Das durch Überschuss von Jodkalium gefällte, sehr wenig lichtempfindliche Jodsilber wird durch die eben genannten Körper lichtempfindlich gemacht. Solcher Sensibilisator ist auch unter Umständen die Papierfaser (s. u. Eisen, Chrom). Mit Chlorsilber und Bromsilber imprägniertes Papier färbt sich im Lichte viel dunkler als reines Chlorsilber und Bromsilber, ersteres tief chocoladenbraun, letzteres violett. Hierbei werden diese Salze durch Einfluss der organischen Substanz zu metallischem violettem Silber reduziert, während bei der Belichtung des reinen Chlorsilbers nur Photochlorid entsteht. Das im Lichte gedunkelte Chlorsilberpapier wird durch Salpetersäure in der Wärme entfärbt, freies Silber ist in demselben jedoch nicht nachzuweisen.

Noch kräftiger ist die Chlor- und Bromsilberpapier-Färbung bei Gegenwart von $AgNO_3$ und NH_3.

Das Chlorsilberpapier färbt sich viel stärker als Bromsilberpapier; letzteres färbt sich aber sehr intensiv, wenn es bei Gegenwart von Ammondämpfen belichtet wird (Schultz-Sellack). Jodsilberpapier färbt sich nur sehr wenig graugelb, erst nach monatelanger Wirkung wird die Farbe etwas bräunlich.

Auf dieser Färbung, welche Chlorsilber in Berührung mit organischen Substanzen und Silbersalz im Sonnenlichte erleidet, beruht der moderne Silberpositivprozess.

---

1) Wir widmen diesen hochwichtigen Stoffen weiter unten, S. 171 ein besonderes Kapitel und erwähnen hier nur die Hauptsachen zum näheren Verständnis des Vorliegenden.

Das gewöhnliche sensibilisierte Positivpapier der Photographen (Eiweisspapier) enthält ausser den gedachten Substanzen noch Silberalbuminat, eine unlösliche Verbindung von Eiweiss und Silbersalz, die sich im Lichte ebenfalls intensiv bräunt und zur Kraft und Farbe des Bildes nicht unerheblich beiträgt.

Im nachfolgenden Abschnitt ist die Lichtempfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen in reinem Zustande und gemischt mit fremden Substanzen numerisch aufgeführt. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Nummern sich nur auf die Anfangswirkung des Lichtes beziehen, wie sie sich im Vogelschen Skalenphotometer offenbart (s. p. 222).

Diese Anfangsfärbung ist aber mit der bei längerer Belichtung entstehenden Färbung, wie sie fertig kopierte Bilder zeigen, nicht zu verwechseln. So zeigen Chrompapiere eine viel stärkere Anfangsfärbung bei gleich langer Belichtung als Silberpapiere; bei längerer Belichtung übertreffen aber letztere die Chrompapiere weit an Intensität. Ebenso verhält sich reines Chlorsilber. Es färbt sich schnell im Licht, aber erreicht nur eine schwache Intensität, während lichtempfindliches Eiweisspapier nach untenstehender Tabelle weniger empfindlich ist, aber in längerer Belichtungszeit dennoch eine viel höhere Intensität erreicht als reines Chlorsilber. Diese Tatsachen sind bei Deutung der Empfindlichkeiten aus nachstehender Tabelle wohl zu berücksichtigen.

Photometrische Versuche über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen.

Gottlieb Marktanner-Turneretscher machte eine ganze Reihe von Versuchen, um die chemische Empfindlichkeit verschiedener Silbersalze[1]) festzustellen und zwar, indem er die Papiere nebeneinander unter Vogel'schen Photometerskalen gleich lange kopierte und dann den Photometergrad ablas. Aus diesen ergibt sich die Lichtstärke nach der später folgenden Tabelle und diesen umgekehrt proportional ist die Empfindlichkeit.

M. T. hat folgende Stufenleiter der Intensität: 1. sehr intensiv, 2. intensiv, 3. ziemlich intensiv, 4. mässig intensiv, 5. wenig intensiv, 6. nicht intensiv.

i = intensiv.

Wenn wir die nachstehende Tabelle überblicken, fällt uns vor allem ins Auge, dass Chlorsilber auf Papier sich wesentlich weniger rasch färbt, als Brom- und Jodsilber, hingegen zeigen diese beiden letzteren keine Intensität der Färbung, so dass sie trotz ihrer hohen Empfindlichkeit keine Anwendung in den Kopierverfahren der photographischen Praxis finden können, weil sie

1) Aus dem XCV. Bande der Sitzb. der Wiener Akad. der Wissensch. II. Abt. März-Heft. Jahrg. 1887.

nach dem Fixieren dünne, vollständig kraftlose Kopien geben würden. Silberalbuminat ist, obwohl für sich allein wenig empfindlich, insbesondere in Verbindung mit Chlorsilber für obige Zwecke vorzüglich geeignet, weil es kräftige Kopien von sehr hübschem Farbenton gibt, die im Lichte in kurzer Zeit die nötige Intensität erlangen.

Das von dem Silbernitratüberschuss durch Auswaschen in Wasser befreite Chlorsilberpapier färbt sich ebenso rasch, als das noch mit Silberüberschuss versehene, oder dasjenige, welches nach dem Waschen durch Schwimmenlassen auf einer fünfprozentigen Natriumsulfit- oder Kaliumnitritlösung präpariert wurde, nimmt aber eine weniger intensive Färbung an. In der photographischen Praxis eignet sich deshalb zur Anfertigung positiver Kopien ganz besonders Chlorsilberalbuminpapier mit Silbernitratüberschuss oder dasselbe Papier nach dem Sensibilisieren (Silbern) gewaschen und dann zur Erzielung grösserer Intensität entweder mit Natriumsulfit oder Kaliumnitrit behandelt, oder auch mit Ammoniak geräuchert.

Zu den Gliedern der Fettsäurereihe übergehend, fällt bei den ersteren derselben bis zur Kaprinsäure, exklusive dem ameisensauren Silber, welches sich bekanntlich auch ohne Lichteinwirkung schwärzt, das stetige Wachstum der Lichtempfindlichkeit gleichmässig mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Glieder ins Auge, und zwar gilt dies nicht nur für die mit Silbernitratüberschuss, sondern auch für die mit Überschuss des betreffenden Alkalisalzes präparierten Salze. Bei den folgenden höheren Gliedern der Fettsäurereihe gelingt es nicht, eine Beziehung zwischen der Lichtempfindlichkeit und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, wobei wohl einen Teil der Schuld die viel schwierigere, ohne Anwendung verschiedener Kunstgriffe (Zusatz von Alkohol zum Silberbade, Erwärmen der Salzbäder usw.) ganz unmögliche Präparation der Versuchspapiere tragen mag.

Nicht ohne Interesse dürfte die Tatsache sein, dass das isobuttersaure Silber an Lichtempfindlichkeit konstant hinter dem normalen Salze zurückbleibt, was uns beweisst, dass Isomerie einen Einfluss auf durch Licht bewirkte chemische Vorgänge hat.

Die Lichtempfindlichkeit beträgt bei den mit Ammoniak geräucherten Präparaten nicht selten das Doppelte der ohne Ammoniakräucherung exponierten; der Grund dieser höheren Empfindlichkeit dürfte, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Neutralisation der durch die Lichtwirkung freiwerdenden Säure zu suchen sein, zumal freie Säure die Lichtwirkung oft verringert. Eine bedeutendere Steigerung der Lichtempfindlichkeit durch Ammoniakräucherung wurde bei der Oxalsäure und ihren verwandten Säuren, der Malon-, Äpfel-, Wein- und Zitronensäure, sowie bei der Hippursäure beobachtet.

Bemerkenswert ist schliesslich, dass die Haloidverbindungen des Silbers stets lichtempfindlicher sind, wenn sie mit Silberüberschuss dargestellt sind, während bei den organischen Silbersalzen zuweilen, wenn auch nicht häufig, das Umgekehrte der Fall ist, das heisst, die mit Salzüberschuss hergestellten Präparate waren die empfindlicheren

Im allgemeinen sind die untersuchten organischen Silbersalze lichtempfindlicher als Silbernitratpapier; eine Ausnahme hiervon macht das oxal-, malon- und äpfelsaure Silber, welches, mit überschüssigem Silbernitrat präpariert, weniger empfindlich als Silbernitratpapier ist; dagegen äussert sich

(Fortsetzung des Textes Seite 140.)

Name und chemiche Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss			
	A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung	
	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben
1. Chlorsilber AgCl (unlöslich)	100	blauschwarz sehr i.	100	blauschwarz (intensiver als ohne NH_3-Räucherung)
2. Bromsilber AgBr (unlöslich)	700	bläulichgrau nicht i.	900	bläulichgrau nicht i.
3. Jodsilber AgJ (unlöslich)	300	grünlichgrau nicht i.	450	rötlichgrau nicht i.
4. Chlorsilber (AgCl) vor der Exposition der Silbernitrat-Übersch. durch Waschen entfernt	95	violett, etwas ins rötliche sehr i.	100	violett, etwas ins rötliche sehr i.
5. Chlorsilber (AgCl) wie in Nr. 4 gewaschen, dann aber noch auf einer Lösung von KNO_3 schwimmen gelassen	80	An Intensität dem Normalpapier etwas nachstehend	130	An Intensität dem Normal papier gleich kommend
6. Chlorsilber (AgCl) wie in Nr. 5 präpariert, aber statt KNO_3 schwefligsaures Natron verwendet	100	violett sehr i.	100	violett sehr i.
7. Silbernitrat ($AgNO_3$) auf Papier	6	rötlich nicht i.	8	rötlich nicht i.
8. Silberalbuminat (ohne Chlorsilber)	13	rot wenig i.	30	bläulich wenig i.
9. Chlorsilber-albumin-Papier, frisch sensibilisirt	50	purpurbraun sehr i.	60	purpurbraun ungemein i.

II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung		
Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	
80	violett sehr i.	200	violett sehr i.	Mit Salzüberschuss, obwohl sehr intensiv, doch weniger als mit Silberüberschuss
250	bläulichgrau nicht i.	300	bläulichgrau nicht i.	Mit Ammoniak geräuchert kaum intensiver als ohne Räucherung
40	gelblichgrau nicht i.	75	gelblichgrau nicht i.	Räucherung mit Ammoniak erhöht die Intensität kaum
				Weniger intensiv als Normalpapier; mit Ammoniakräucherung kaum intensiver als ohne dieselbe
				Nach Abneys Verfahren (s. Photogr. Jahrb. pr. 1887, S. 198) präpariert
				Die Papiere erreichen die Intensität der Normalpapiere nicht ganz, sind aber bedeutend intensiver als bloss gewaschene Papiere
				Silbernitrat färbt sich nicht allein, sondern nur bei Gegenwart org. Subst. (Vergl. Eders Handb. d. Photogr. Bd. I. S. 24.)
				Das Papier wurde durch Schwimmenlassen auf geschlagenem Eiweiss und darauffolgendem Silbern hergestellt
				Es wurde sogenanntes „Rosa-Brillantpapier“ verwendet

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss			
	A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung	
	Lichtempf. für CL Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für CL Ag = 100	Färbung und Intensität derselben
10. Haltbar gesilbertes, käufliches Chlorsilberalbuminpapier	70	purpurbraun sehr i.	80	purpurbraun sehr i.
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte				
12. Ameisensaures Silber H—COOAg				
13. Essigsaures Silber CH_3—COOAg (1 : 97)	6	gelblichgrau wenig i.	20	rötlichgrau ziemlich i.
14. Propionsaures Silber $CH_3-CH_2-COOAg$ (1 : 119)	6	rotbraun wenig i.	10	gelbbraun wenig i.
15. Normalbuttersaures Silber $CH_3(CH_2)_2COOAg$ (1 : 200)	8	rötlichgelb mässig i.	22	rotbraun mässig i.
16. Isobuttersaures Silber $(CH_3)_2-CH-COOAg$ (1 : 108)	7	gelblichrot nicht i.	18	bräunlich wenig i.
17. Valeriansaures Silber $(CH_3)_2CHCH_2-COOAg$ (1 : 540)	8	violettbraun mässig i.	14	rötlichgrau ziemlich i.
18. Kapronsaures Silber $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$ COOAg (sehr schwer löslich)	9	grau mässig i.	15	grau mässig i.
19. Heptylsaures Silber $CH_3(CH_2)_5COOAg$ (schwer löslich)	10	braunviolett ziemlich i.	14	grauviolett ziemlich i.
20. Oktylsaures Silber $CH_3(CH_2)_6COOAg$ (kaum löslich)	12	grau wenig i.	5	grau nicht i.

II. Mit Salzüberschuss				
A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung		
Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Bemerkungen
600	grünlichgrau nicht i.			
				Die sensibilisierten Papiere bräunen sich schon im absolut finsteren Raume
4	gelblichgrau nicht i.	15	rötlichgrau wenig i.	
7	rotbraun wenig i.	15	gelbbraun wenig i.	
10	rötlichgrau mässig i.	20	graubraun mässig i.	Färbung etwas intensiver als bei dem isobuttersauren Silber
6	rötlichbraun wenig i.	18	rotbraun wenig i.	Färbung etwas weniger intensiv als bei dem Salze der normalen Säure
14	rötlichgrau mässig i.	30	graubraun ziemlich i.	
14	rötlichbraun ziemlich i.	24	grau ziemlich i.	
14	braunviolett ziemlich i.	16	graubraun i.	
17	rötlichbraun ziemlich i.	6	graubraun wenig i.	

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss			
	A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung	
	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben
21. Nonylsaures Silber $CH_3(CH_2)_7COOAg$ (unlöslich in kaltem Wasser)	25	anfangs rot, dann grau ziemlich i.	30	grau ziemlich i.
22. Kaprinsaures Silber $CH_3(CH_2)_8COOAg$ (unlöslich)	5	braunviolett wenig i.	6	rötlichgrau wenig i.
23. Palmitinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{14}COOAg$ (unlöslich)	5	gelblich nicht i.	6	gelblichgrau nicht i.
24. Stearinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{16}COOAg$ (unlöslich)	14	grau nicht i.	22	grau nicht i.
25. Cerotinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{25}COOAg$ (unlöslich)	1	gelblich grau wenig i.	5	gelblich nicht i.
26. Ölsaures Silber $C_{18}H_{33}COOAg$	10	rötlichgrau wenig i.	11	grünlichgrau wenig i.
27. Glykolsaures Silber $CH_2OH.COOAg$ (schwer löslich)	6	rötlichgelb wenig i.	11	bräunlich wenig i.
28. Milchsaures Silber $CH_3CH\ OH.COOAg$ (1 : 20)	8	gelbrot ziemlich i.	16	gelbrot ziemlich i.
29. Paramilchsaures Silber $CH_3CH\ OH.COOAg$	7	gelbrot ziemlich i.	17	gelbrot ziemlich i.
30. Oxalsaures Silber $COOAg-COOAg$ (unlöslich)	2	rötlich nicht i.	80	rotbraun sehr i.

II. Mit Salzüberschuss				
A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung		
Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Bemerkungen
20	anfangs rot, dann grau ziemlich i.	25	braun ziemlich i.	
14	rötlichbraun ziemlich i.	18	rötlichgrau ziemlich i.	Die Papiere blieben (im Dunkeln aufbewahrt) selbst nach mehreren Wochen weiss
3	gelblich nicht i.	8	gelblichgrau nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
				Bei tagelanger Belichtung wird es zimmtbraun. Lösung des Salzes $^1/_4$ normal.
2	gelblich nicht i.	5	gelblich nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
9	rötlichgrau wenig i.	6	grau wenig i.	Die Salzlösung wurde $^1/_4$ normal angewandt
4	gelblichgrau nicht i.	7	bräunlich nicht i.	
17	rostgelb ziemlich i.	18	grau ziemlich i.	Von der Eigenschaft der Schwerlöslichkeit d. Salzes in Alkohol wurde bei der Herstellung der Papiere Gebrauch gemacht
17	rostgelb bis braun ziemlich i.	17	graubraun ziemlich i.	Die mit Salzüberschuss hergestellten Papiere etwas intensiver gefärbt als die Silberüberschuss
20	dunkelbraun i.	70	dunkelbraun sehr i.	

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss			
	A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung	
	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben
31. Malonsaures Silber $CH_2(COOAg)_2$ (schwer löslich)	4	rötlichgrau wenig i.	8	grau ziemlich i.
32. Äpfelsaures Silber $C_2H_3OH(COOAg)_2$ (löslich in heissem Wasser	2	rotbraun wenig i.	18	graubraun i.
33. Weinsaures Silber $(CH.OH)_2(COOAg)_2$ (schwer löslich)	7	rotbraun i.	17	rotbraun i.
34. Zitronensaures Silber $C_6H_5O_7Ag_3$ (in kochendem Wasser löslich)	15	graubraun mässig i.	18	rotbraun i.
35. Hippursaures Silber $CH_2<^{NHC_7H_5O}_{COOAg}$	12	rostbraun ziemlich i.	24	graubraun ziemlich i.

(Fortsetzung des Textes von Seite 133.)

die Überlegenheit organischer Silbersalze nach der Ammoniakräucherung oder bei Gegenwart der betreffenden organischen Alkalisalze.

Als das empfindlichste und sich am intensivsten färbende der untersuchten organischen Silbersalze muss das oxalsaure Silber mit Ammoniakräucherung bezeichnet werden, eine Beobachtung, die mit der schon von anderen gemachten Erfahrung übereinstimmt, das Oxalsäure selbst, sowie auch viele ihrer Salze, sich durch besondere Lichtempfindlichkeit auszeichnen.

Die Entwicklungsphaenomene.

Wie in diesem Buche schon wiederholt angedeutet wurde, lässt sich die Wirkung des Lichtes auf manche Substanzen nicht blos durch ihre Farbenveränderung, sondern noch viel schärfer durch die sogenannte Hervorrufung oder Entwicklung erkennen, die selbst dann schon eine Lichtwirkung offenbart, wenn scheinbar gar keine Farben-

II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
A. Ohne Ammoniakräucherung		B. Mit Ammoniakräucherung		
Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	
5	rötlichgelb wenig i.	13	rötlichbraun ziemlich i.	
7	rotbraun i.	13	rotbraun sehr i.	
9	rötlichbraun ziemlich i.	24	rotbraun sehr i.	
6	braun mässig i.	12	graubraun i.	
16	rostbraun ziemlich i.	50	graubraun ziemlich i.	

veränderung des Präparats stattgefunden hat, und somit selbst sehr kurze Lichtwirkung durch einen nachträglichen Prozess, welcher das belichtete Präparat intensiv dunkel färbt, verrät.

Durch diesen Prozess erlangte die gegenwärtige Photographie **erst ihre Bedeutung; er** reduziert die Belichtung **von Stunden auf Minuten, ja Sekunden.**

Diese Entwicklungsfähigkeit zeigen nur die Silberhaloidsalze **im ausgezeichnetsten Grade,** daher sind sie für den Negativprozess (d. h. **Aufnahme in der Camera)** heut noch die wichtigsten. Aber auch **Quecksilberhaloidsalze** haben diese Eigenschaft (Schnauss), ferner **Kupferchlorür** (Waterhouse, Kratochwila), Bleijodid (Lüppo-Cramer), Platinchlorür (E. Vogel jun.).

Als Entwicklungsmaterial dient hauptsächlich metallisches Silber (bei Silberhaloidsalzen im Negativprozess), das entweder auf die

belichteten Salze niedergeschlagen (physikalische Entwicklung s. o.) oder durch Reduktion derselben erzeugt wird (chemische Entwicklung), dann aber auch Quecksilber (s. S. 5) im Daguerreotypprozes, sowohl für Silber, als auch für Quecksilber- und Kupferhaloidsalze, endlich Kupfer bei der chemischen Entwicklung von Cu_2Cl_2, und Platin bei der chemischen Entwicklung von Platinbildern.



Negativ. Figur 11.

Das Resultat ist, vom Daguerreprozess abgesehen, stets ein negatives Bild, welches dort am dunkelsten (undurchsichtigsten) ist, wo das Licht am stärksten gewirkt hat. Nach diesem werden positive Bilder durch Kontaktkopien hergestellt (siehe die nebenstehenden Abbildungen Fig. 11 und 12).

Während wir aber viele hundert Positivprozesse (Chrom, Silber, Uran, Eisen usw.) besitzen, haben wir relativ nur wenige Negativprozesse (mittels Brom- oder Jodsilberkollodium oder Bromsilbergelatine).



Positiv. Figur 12.

Die chemische Entwicklung.

Im Dunkeln hergestelltes Brom- oder Chlorsilber wird durch die chemischen Entwickler, die wir später näher kennen lernen werden, auch ohne Lichtzutritt leicht und schnell reduziert[1]). Lüppo-Cramer betont diese Tatsache mit Recht in seinen „Wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie" S. 10. Silberhaloidsalze, wie sie in den praktisch verwendeten photographischen Schichten vorliegen, sind gegen entwickelnde (reduzierende) Substanzen sehr viel widerstandsfähiger und werden nur dann reduziert, wenn sie durch vorausgegangene Belichtung verändert waren. Es erscheint bedenklich, diesen Unterschied im Verhalten des emulgierten und nicht emulgierten Haloidsilbers allein auf den mechanischen Einfluss des Bindemittels zurückzuführen.

Übergiesst man eine zur Hälfte belichtete Kollodiumbromsilberschicht mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure, welche sehr kräftig reduzierend wirkt, so färben sich die belichteten Teile dunkel unter Reduktion zu metallischem Silber, die nicht belichteten bleiben — falls man die Wirkung der Pyrogallussäure nicht zu lange fortsetzt, unverändert.

Darauf beruht die bei den sogenannten Trockenplatten übliche alkalische Enwicklung, welche wir die chemische nennen, weil bei dieser Entwicklung tatsächlich eine chemische Veränderung des belichteten Stoffes vor sich geht. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, gleich lange belichtet, schwärzen sich unter dem chemischen Entwickler sehr ungleich, am stärksten Bromsilber, dann Chlorsilber, am schwächsten Jodsilber. Letzteres ist daher bei Trockenplatten mit chemischer Entwicklung am wenigsten brauchbar. Ganz anders ist es bei der früher allgemein üblichen physikalischen Entwicklung (s. u.).

Wir haben bereits erwähnt (S. 86), dass nach unsern modernen Anschauungen ein fundamentaler Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Der eigentümlichen Anordnung des Stoffs in diesem Buche entsprechend, wurde die physikalische Entwicklung an dem eben zitierten Orte schon ziemlich ausführlich behandelt. Jeder physikalische Entwicklungsprozess besteht darin, dass durch reduzierende Substanzen abgeschiedenes naszierendes Silber sich an vorhandene Silberkeime anlagert. Wie der Silberniederschlag bei der physi-

1) Andresen, Eders Jahrbuch 13, 143.

kalischen Entwicklung entsteht, haben wir oben ausführlich erörtert. Bei der chemischen Entwicklung müssen wir uns vorstellen, dass zunächst das durch das Licht gebildete Subbromid durch den Entwickler zu metallischem Silber reduziert wird und dass diese Silberkeime die Reduktion unbelichteter Bromsilberkörnchen einleiten können, deren (zunächst gelöstes) Silber sich an die bereits gebildeten Silberkeime anlagert. Je grösser die Löslichkeit des betreffenden Silberhaloids ist, um so stärker wird der Entwickler wirken. So kommt es, dass Chlorsilber sehr leicht (schon durch neutrale Entwicklerlösungen), Bromsilber schwieriger (wesentlich nur durch alkalische Entwicklerlösungen), Jodsilber ungemein schwer reduziert wird. Über das Verhalten des emulgierten Jodsilbers (nur von solchen emulgierten Silberhaloiden ist hier immer die Rede) hat Lüppo-Cramer interessante Untersuchungen angestellt. Er fand, dass Jodsilbergelatineplatten nach hinreichender Belichtung nur durch ungemein stark reduzierende Mittel entwickelt werden können. So erwiesen sich alkalische Lösungen von Amidol, Diamidoresorcin und Triamidophenol, die auch unbelichtete Bromsilbergelatine sofort total schwärzen, als geeignete Entwickler für Jodsilberplatten.

Die für die Entwicklung von Bromsilber geeigneten reduzierenden Substanzen werden wir später kennen lernen. Für Chlorsilber sind nur schwache Reduktionsmittel brauchbar, da im andern Fall Reduktion auch des nicht belichteten Chlorsilbers eintritt. Als solche „schwache" Reduktionsmittel dienen entweder saure oder neutrale Lösungen stark reduzierender Substanzen oder aber alkalische Lösungen schwach reduzierender Substanzen; es lassen sich als Entwickler für Chlorsilbergelatine einerseits Lösungen von salzsaurem Diamidophenol, (Amidol), von p. Amidophenol, Metol oder Pyrogallol, andererseits schwach alkalische Lösungen von Gallussäure, Hämatoxylin u. a. verwenden. Völlig aufgeklärt ist der Entwicklungsvorgang keineswegs[1]); namentlich bleibt das verschiedene Verhalten der nicht emulgierten und der emulgierten Silberhaloide auffallend.

Die chemische Entwicklung ist neueren Datums, als die physikalische. Letztere datiert aus dem Jahre 1839 (Daguerre), erstere aus dem Jahre 1863 (Russell). Man fand zunächst, dass Bromsilberkollodium, alkalisch entwickelt, sich zwei- bis dreimal empfindlicher erwies, d. h. eine zwei- bis dreimal kürzere Belichtungszeit erforderte als bei Anwendung des physikalischen Entwicklers.

Bei Bromsilbergelatineplatten tritt dieser Unterschied zwischen

1) Friedländer, Eders Jahrb. 17, 485.

physikalischer und chemischer Entwicklung noch viel stärker hervor (s. S. 124). Hier zeigt sich die chemische Entwicklung etwa vierzigmal empfindlicher als die physikaliche. Mit letzterer sind Gelatineplatten, wie Vogel zuerst nachwies, nicht im mindestens empfindlicher als Kollodtrockenplatten. Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden.

Früher kannte man nur einen chemischen Entwickler: alkalische Pyrogallussäure.

Man hat dann alle möglichen und unmöglichen Substanzen auf Entwicklungsvermögen geprüft, die hier aufzuzählen uns zu weit führen würde. Mit ätherischen Ölen, mit Harzen, mit Abkochungen von allerlei Rinden oder Wurzeln und ähnlichen Mixturen, ja sogar mit faulendem Urin hat man das photographische Bild hervorzurufen versucht. Wir wollen nur diejenigen Substanzen kurz erwähnen, die ein wissenschaftliches oder praktisches Interesse beanspruchen.

I. Entwicklung mit Wasserstoffsuperoxyd. Eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt eine Bromsilbergelatineplatte in etwa 5—10 Minuten. Die Entwicklung verläuft nach dem Schema: $2\,Ag_2Br$ (Silbersubbromid) $+ Na_2O_2$ (entstanden aus $H_2O_2 + NaOH) = 2\,Ag_2O + 2\,NaBr$. $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$. (Andresen, Phot. Korresp. 99, 260.)

II. Entwicklung mit Eisensalzen. Eisenvitriol ist seit langer Zeit als der kräftigste physikalische Entwickler für nasse Platten bekannt; für chemische Entwicklung auf Trockenplatten ist er jedoch vollständig unbrauchbar.

Die Gegenwart einer organischen Säure ändert dieses Verhältnis aber gänzlich. In Verbindung mit verschiedenen organischen Säuren nimmt das Eisenoxydul die Eigenschaft an, das latente Bild chemisch zu entwickeln.

Verschiedene Säuren wirken sehr verschieden. Milchsaures Eisenoxydul gibt eine schöne und kräftige Entwicklung.

Salicylsaures Eisenoxydul gibt ähnliche Resultate.

Bernsteinsaures Eisenoxydul entwickelt auch sehr gut. Man tut am besten, eine schwach-saure Lösung von bernsteinsaurem Ammon in Ammoniak herzustellen und dann eine Lösung von Eisenvitriol hinzuzusetzen, so viel als die Lösung vertragen kann, ohne einen Niederschlag zu geben.

Citronensaures, weinsteinsaures, ameisensaures Eisenoxydul geben sämtlich Bilder, stehen aber in ihrer Wirkung den erstgenannten drei Salzen nach.

Oxalsaures Eisenoxydul ist von allen Salzen das wirksamste.

Wie wir oben sahen, geht der Eisenvitriol bei der Oxydation durch Silbersalze (also bei der Entwicklung) in Ferrisulfat über. Das Ferrisulfat ist aber in wässriger Lösung, wie sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, stark dissociiert, d. h. in Ferri- und in SO_4-Jonen zerfallen. Die Ferri-Jonen haben das Bestreben, den Entwicklungsprozess wieder rückgängig zu machen, d. h. das reduzierte Silber zu lösen. Die organischen Ferrisalze sind nun sehr wenig dissociiert, sie halten durch Bildung von Komplexionen die Ferriionen fest und hindern dieselben daran, das einmal abgeschiedene Silber wieder zu oxydieren. So kann in einer reichlich mit organischen Salzen versetzten Eisenvitriollösung der Entwicklungsprozess ungestört seinen Fortgang nehmen. Man wird einwenden, dass durch die organischen Salze auch die reduzierenden Ferro-Jonen zum Teil absorbiert werden, indem sich ein wenig dissociiertes und unwirksames organisches Ferrosalz bildet. Würden durch die organischen Salze die Ferroionen in gleicher Weise wie die Ferriionen „eingefangen" (Abegg), so müsste natürlich der Zusatz der organischen Salze wirkungslos sein. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil und so müssen wir schliessen, dass die Ferriionen viel weitergehend in ein Komplex-Jon übergehen, als die Ferroionen; dieser Schluss steht in bestem Einklang mit der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie, wonach die höheren Wertigkeitsstufen (Ferri-Jon) mehr als die niedrigen (Ferro-Jon) zur Komplexbildung neigen.[1])

Lüppo Cramer konstatierte, dass auch ein beträchtlicher Zusatz von Kaliumferrioxalat zu frischem Ferrooxalatentwickler keinerlei verzögernde Wirkung hervorbringt, dass die schwächere Wirkung eines gebrauchten Entwicklers also nicht dem Gehalt desselben an Ferrisalz, sondern dem bei der Reduktion des Bromsilbers gebildeten Bromkalium und der geringeren Konzentration des Ferrosalzes zuzuschreiben ist.

Abegg spricht loco cit. die Vermutung aus, dass Fluoralkalizusatz zu Eisenvitriol dessen entwickelnde Eigenschaft stark erhöhen würde, weil Ferrifluorid wenig ionisiert sei. Lüppo-Cramer prüfte diese Angabe experimentell und fand sie tatsächlich bestätigt

III. Entwicklung mit Kupferoxydul-Ammoniak. Eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak hat eine ganz energische Affinität zum Sauerstoff. Im reinen Zustande ist sie farblos, der Luft ausgesetzt nimmt sie jedoch sofort eine blaue Farbe an.

1) Abegg, Archiv f. wissensch. Phot. II, 77.

Die genannte Lösung bereitet man am besten auf folgende Weise: Man tut eine Quantität Kupferdrehspäne in eine Flasche mit gut passendem, eingeschliffenem Glasstöpsel. Dazu fügt man etwas Kupferoxyd, entweder Hydrat oder schwarzes, und füllt dann die Flasche mit dem stärksten Ammoniak an. Ein kleiner Zusatz eines Kupfersalzes beschleunigt die Wirkung. Hierzu kann man Kupfervitriol nehmen und zwar 1 *g* auf jede 16 bis 20 *g* Ammoniak. Man schüttelt die Flasche von Zeit zu Zeit gut um, bis die Flüssigkeit ganz farblos wird; dann ist sie zum Gebrauche fertig. Die Kupferspähne haben das ganze Kupferoxyd in Kupferoxydul verwandelt.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man frisch gefälltes Kupferchlorür (aus $CuSO_4 + Na_2SO_3 + HCl$) in Ammoniak löst. Mischt man diese Lösung mit Wasser, so erhält man einen wirksamen Entwickler für sensibilisiertes und belichtetes Papier.

IV. Entwicklung mit Hydroxylamin. Eine mit Alkali versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entwickelt zwar kräftig, ist jedoch für die Praxis nicht geeignet, weil der bei der Reaktion frei werdende Stickstoff die Schicht der Platten blasig auftreibt.

$$2\,NH_2 \cdot OH + 2\,Ag_2Br = 2\,Ag_2 + 2\,HBr + 2\,H_2O + N_2.$$

V. Entwicklung mit Hydrosulfiten. Diese durch Reduktion von Bisulfiten mit Zinkstaub entstehenden Verbindungen (z. B. Na_2SO_2) entwickeln Bromsilbergelatine kräftig, haben jedoch niemals praktische Bedeutung erlangt, weil sie zu unbeständig sind, und weil sie bald auch das unbelichtete Bromsilber reduzieren (schleiern), was allerdings durch Bromkaliumzusatz verhindert werden kann.[3]) Auch die hydroschwefligsauren Salze organischer Entwicklungssubstanzen erwiesen sich als für die Praxis nicht geeignet.

VI. Entwicklung mit Hydrazin. Nach Andresens Versuchen (Phot. Mitt. 91, 298) zeigt das Hydrazin $NH_2 - NH_2$ in alkalischer Lösung entwickelnde Eigenschaften, doch hat dieser Körper ebensowenig wie seine organischen Derivate praktische Bedeutung erlangt.[4])

VII. Organische Entwickler. Die Zahl der organischen Verbindungen, die das latente Bild hervorzurufen vermögen, ist sehr gross und es würde uns zu weit führen, alle die Substanzen, die nur theoretisches Interesse haben, mit aufzuführen. Die organischen Entwickler haben in der photographischen Praxis mit Emulsions-

---

2) L. C. wissensch. Arbeiten S. 21.
3) Lumière und Seyewetz. Eders Jahrb. 19, 28.
4) Andresen. Eders Jahrb. 11, 169.

platten den Ferrooxalatentwickler ziemlich vollständig verdrängt; aber obgleich von verschiedenen Seiten, zumal von der chemischen Industrie, zahlreiche Entwicklungssubstanzen vorgeschlagen wurden, haben sich doch nur relativ wenige eine dauernde Verwendung in der Photographie gesichert. Alle diese Körper gehören der grossen Klasse der aromatischen Kohlenstoffverbindungen an und sind entweder Derivate des Benzols oder des Naphtalins. Arbeiten über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und Entwicklungsvermögen verdanken wir *Eder* und *Tóth*, *Andresen*, *Lumière* und *Seyewetz*. Es ist von Interesse, dass keineswegs alle organischen Substanzen, die Silbersalze im Reagenzglas reduzieren, das latente Bild hervorzurufen vermögen; so sind z. B. die Aldehyde, die Silberlösungen kräftig reduzieren, als Entwickler nicht brauchbar.

Die entwickelnden Eigenschaften aromatischer Verbindungen sind an das Vorhandensein zweier Gruppen, des Hydroxyls — OH und der Amidogruppe — NH_2, geknüpft, die *zweimal* in demselben Benzol- oder Naphthalinkern und zwar in ganz bestimmter Gruppierung vorkommen müssen. In dem symmetrischen Benzolkern werden bekanntlich diejenigen Disubstitutionsprodukte, bei denen die Stellung

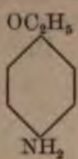
CH
HC 6 1 2 CH
HC 5 4 3 CH
CH

der Substituenten der Zahlen 1,2 oder 2,3 usw. entspricht, als Orthoderivate; diejenigen mit der Stellung 1,3 oder 2,4; 3,5 usw. als Metaderivate; diejenigen mit der Stellung 1,4 oder 2,5; 3,6 als Paraderivate bezeichnet. Es ergab sich nun, dass den Paraderivaten das stärkste, den Orthoderivaten ein schwächeres und den Metaderivaten gar kein Entwicklungsvermögen eigen ist. Von den drei isomeren Dioxybenzolen mit den schematischen Formeln

OH, OH	OH, OH	OH, OH
Orthodioxybenzol Brenzkatechin	Metadioxybenzol Resorcin	Paradioxybenzol Hydrochinon

ist also Hydrochinon der kräftigste, Brenzkatechin ein schwächerer und Resorcin gar kein Entwickler.

Ein Ersatz des Wasserstoffatoms einer für die entwickelnden Eigenschaften wesentlichen Hydroxylgruppe durch ein Alkyl oder einen andern Rest zerstört das Entwicklungsvermögen der betreffenden Substanz, so ist z. B. p Phenetidin kein Entwickler mehr.



Dagegen wird durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms einer Amidogruppe durch ein Alkyl die entwickelnde Kraft häufig sogar gesteigert; so ist Monomethyl paraamidophenol (Metol) ein energischerer Entwickler als Paraamidophenol. Eder stellt den Satz „Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe zerstört das Entwicklungsvermögen nicht" (Eders Handbuch III S. 297) als allgemein gültig hin. In diesem Umfange ist die Behauptung jedenfalls nicht aufrecht zu erhalten. Acetyl-Metol z. B. ist kein Entwickler.

Ausser den Wasserstoffatomen der NH_2- und OH gruppen lassen sich auch die Wasserstoffatome des Benzolkerns der Entwicklersubstanzen durch verschiedene Atome oder Radikale ersetzen. Die Karboxyl- (CO_2H) und die Sulfogruppe (SO_3H) beeinträchtigen das Entwicklungsvermögen immer ganz bedeutend, wenigstens bei den Benzolderivaten; aber auch hier ist wieder die Stellung des betreffenden Substituenten von Einfluss. So zeigt z. B. die p-Amido-

OH
CO_2H
NH_2

salizylsäure = p-Amidophenol m-Karbonsäure nur äusserst schwaches Entwicklungsvermögen, während die Oxyanthranilsäure = p-Amidophenol-o-Karbonsäure

OH
CO_2H
NH_2

kräftig, wenn auch träger als p-Amidophenol, entwickelt.

Ersatz der Kernwasserstoffatome durch Chlor oder Brom hat eine Steigerung der Rapidität zur Folge. So entwickelt Adurol (Monobromhydrochinon) energischer als Hydrochinon; Trichlorhydrochinon

sogar äusserst schnell, doch lässt bei letzterer Substanz die erzielte Deckung sehr zu wünschen übrig.

Ohne wesentlichen Einfluss auf das Entwicklungsvermögen ist der Ersatz eines Kernwasserstoffatoms durch die Alkoholgruppe $CH_2 \cdot OH$. Eine solche Substanz liegt in dem Edinol = m-Amido-o-Oxybenzylalkohol vor. Die $CH_2 \cdot OH$gruppe nimmt an der

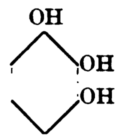
OH

$CH_2 \cdot OH$

NH_2

Reduktion nicht Teil, beeinflusst aber, wie wir später sehen werden, die physikalischen Eigenschaften des p-Amidophenols in günstigem Sinne.

Schliesslich lassen sich die entwickelnden Gruppen NH_2 und OH nochmals in das Entwicklermolekül einführen. Dann entstehen natürlich sehr energische Entwicklungssubstanzen, deren spezielle Eigenschaften wiederum von der Stellung der hinzugekommenen Gruppe abhängen. So entwickelt z. B. Pyrogallol



energischer als Brenzkatechin, weil es die entwickelnden in ortho-Stellung befindlichen Gruppen OH-OH zweimal enthält. Von besonders grosser praktischer Wichtigkeit zeigte sich die Einführung von weiteren entwickelnden Gruppen in das Molekül des p-Amidophenols. Durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch NH_2 entstehen die Diamidophenole, durch Einführung von OH und NH_2 das Diamidoresorcin. Die isomeren Diamidophenole wurden von Andresen, der sich um die Erforschung der Entwicklungssubstanzen grosse Verdienste erworben hat, genau untersucht.[1]) Andresen fand, dass einige dieser Isomeren, namentlich das Amidol, das latente Bild ohne Zusatz von Alkali kräftig zu entwickeln vermögen, während diese Eigenschaft dem p-Amidophenol nur in geringem Grade zukommt. Besonders energische Entwickler sind begreiflicherweise diejenigen Diamidophenole, die die entwickelnden Gruppen OH und NH_2 in möglichst günstigen Stellungen enthalten, wie z. B. das Amidol,

1) Andresen, Eders Jahrb. 9, 136.

OH
NH₂
NH₂

das gleichzeitig ortho- und para-Amidophenol ist, und das Diamidoresorcin, das gewissermassen ein zweifaches p-Amidophenol ist.

OH
NH_2 OH
NH_2

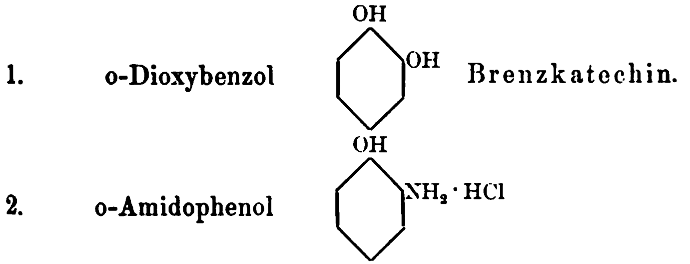
Ein Diamidophenol, das ein zweifaches Orthoamidophenol bildet, wie

OH
NH_2 NH_2

entwickelt in neutraler Lösung nach Andresen bedeutend schwächer als Amidol.

Die Anwendungsweise der verschiedenen Entwicklersubstanzen wird im zweiten Teil dieses Werkes ausführlicher beschrieben werden. Hier können wir nur kurz die praktisch wichtigsten Entwickler nach ihrer chemischen Zusammensetzung anführen.

A. Orthoderivate.



in Mischung mit Hydrochinon als Ortol.

3. α_1 Amido-β_1-naphthol-β_3 sulfosäure — NH_2, OH, SO_3H — Eikonogen

4. 1, 2, 3 Trioxybenzol — OH, OH, OH — Pyrogallol.

weiter Abschnitt.

derivate.

OH, OH — Hydrochinon.

lor) p-Dioxybenzol (OH, Br, OH) — Adu

enol (OH, NH_2) — (als Alkaliphenolat Ro

p-Amidophenol (OH, $NH \cdot CH_3$) — Metol.

phenylglycin (OH, $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$) — Glyzin.

o-Oxybenzylalkohol (OH, $CH_2 \cdot OH$, NH_2) — Edi

Diamidophenol (OH, NH_2, NH_2) — Amidol.

Diamidoresorcin (OH, NH_2, OH, NH_2)

Für die basischen Entwickler wurden nur die Formeln der Basen, nicht die der Salze, als welche sie meist in den Handel kommen, gegeben.

Amidol und Diamidoresorcin können natürlich ebensowohl als Ortho- wie als Paraderivate aufgefasst werden. Bei der Auffasssung z. B. des Amidols als Orthoamidophenol- (oder gar als m-Phenylendiaminderivat) ist jedoch die Wirkung der hinzutretenden dritten Gruppe weniger plausibel.

Eine interessante und für die Praxis wichtige Eigenschaft mancher Entwickler besteht darin, dass sie die Empfindlichkeit einer Trockenplatte, die mit der betreffenden Entwicklerlösung benetzt wurde, sehr stark herabsetzen. Lüppo-Cramer konstatierte,[1]) dass Metol, Paramidophenol, Amidol, Glyzin und Pyrogallol die Empfindlichkeit des Bromsilbers so stark vermindern, dass man in diesen Entwicklern Trockenplatten auch bei sonst nicht ganz „sicherem" Licht entwickeln kann, ohne Verschleierung befürchten zu müssen. Bei Hydrochinon und Adurol ist dies nicht der Fall.

Die verzögernde Wirkung, die Halogenionen bei der Entwicklung von Halogensilberplatten ausüben, ist jedem Praktiker bekannt, insbesondere die verzögernde Wirkung des Bromkaliums beim Entwickeln von Bromsilberplatten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das Bromkalium einerseits die Löslichkeit des Bromsilbers in dem Entwickler vermindert (s. o.), und dass es andererseits als ein bei dem Entwicklungsvorgange entstehendes Produkt der Reduktionsarbeit des Entwicklers entgegen zu wirken bestrebt ist. So ist die praktisch sehr wichtige Wirkung des Bromkaliums im Entwickler unschwer zu erklären. Beim Entwickeln von Jodsilberplatten wirken Jodide, beim Entwickeln von Chlorsilberplatten Chloride in ganz analoger Weise. E. König wies experimentell nach, dass die Löslichkeit von Chlorsilber im Entwickler schon durch geringe Mengen von Chlornatrium stark herabgesetzt wird.[2])

Die physikalische Entwicklung. Wir sahen schon in der Einleitung, dass eine Silberplatte, die im Dunkeln durch Räuchern mit Joddämpfen oberflächlich in Jodsilber verwandelt und dann belichtet worden ist, die Fähigkeit erlangt hat, an den belichteten Stellen Quecksilberdämpfe zu kondensieren. Jodsilberpapier soll dieselbe Fähigkeit haben (Halleur).

Ebenso wie Quecksilberdämpfe wirkt gefälltes Quecksilberpulver

---

1) Wiss. Arbeiten, S. 34.
2) Phot. Korr. 1903, S. 18.

in statu nascendi (Lea). Übergiesst man eine Jodbromsilberplatte nach der Belichtung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Eisenvitriol, so schlagen sich Quecksilberteilchen nur an den belichteten Stellen nieder.

Am effektvollsten aber wirkt pulveriges Silber. Setzt man eine Jod-, Brom- oder Chlorsilberplatte nur ganz kurze Zeit dem Lichte aus, so dass keine bemerkbare Färbung eingetreten ist, und übergiesst sie dann mit einer schwach sauren Silberauflösung, die mit einem reduzierenden Körper gemischt ist, wie Eisenvitriol, Pyrogallussäure usw., so schlägt sich an den belichteten Stellen pulveriges Silber nieder und färbt die Masse dadurch dunkel, und dies um so intensiver, je länger und je stärker das Licht gewirkt hat.

Diesen Prozess, durch welchen ein unsichtbarer Lichteindruck sichtbar gemacht wird, lernten wir schon auf Seite 86 als Hervorrufungs- oder Entwicklungsprozess kennen, im Kapitel „Silber" wurde das Wesen und der Mechanismus dieser physikalischen Entwicklung ausführlich erörtert. Wir sahen, dass man früher die physikalische und chemische Entwicklung als fundamental verschiedene Vorgänge ansah, dass aber nach unseren heutigen Anschauungen die Grenze zwischen den beiden Prozessen nicht scharf gezogen werden kann.

Zu beachten ist, dass die physikalische Entwicklung nur eintritt, wenn neben einem reduzierenden Körper noch lösliches Silbersalz gegenwärtig ist, oder wenn die Möglichkeit geboten ist, dass der Entwickler relativ bedeutende Mengen von Silbersalz aus der Platte herauslöst, durch dessen Reduktion das pulverige Silber geliefert wird. Auf reines Bromsilber, Chlorsilber und Jodsilber wirkt saure Eisenvitriollösung und saure Pyrogallussäure nicht.

Auf dieser physikalischen Entwicklung beruht der nasse Negativprozess, bei dem eine präparierte Kollodium-Jodsilberplatte, nass von anhängender Silbernitratlösung, dem Lichte ausgesetzt und dann mit Eisenvitriollösung (s. S. 84) behandelt wird.

In Gelatine emulgiertes Jodsilber und Bromsilber ist der physikalischen Entwicklung viel weniger zugänglich als die „nassen" Jodsilberkollodiumplatten, die Silberhaloidsalze verhalten sich dem physikalischen und dem chemischen Entwickler gegenüber ganz verschieden. Unter dem letzteren erweist sich das Jodsilber als das unempfindlichste von den drei Salzen.

Bei der physikalischen Entwicklung von Gelatineplatten spielt die Feinkörnigkeit der betreffenden Silberhaloide eine sehr grosse

Rolle. Hochempfindliche und relativ grobkörnige Bromsilbergelatineplatten lassen sich nur schwierig und sehr schwach physikalisch entwickeln, sehr gut und leicht dagegen die feinkörnigen und unempfindlichen Diapositivplatten, gleichgiltig, ob sie aus reinem Bromsilber oder aus Chlorbromsilber bestehen. Lumière & Seyewetz benutzten als physikalische Entwickler eine mit Sulfit versetzte Lösung von Paraphenylendiamin oder einen mit Chlorammonium versetzten Hydrochinon-Sodaentwickler.[1]) Sie stellten fest, dass sich in beiden Fällen reichliche Mengen von Bromsilber im Entwickler lösen. Die physikalische Entwicklung von Diapositivplatten kann praktische Anwendung finden, weil die erhaltenen Bilder ausserordentlich feinkörnig sind und in der Durchsicht sehr schöne violette, blaue und gelbbraune Farbe zeigen, die für manche Zwecke erwünscht ist. Lüppo-Cramer verwendete später statt des Chlorammoniums Rhodankalium oder Rhodanammonium zum gleichen Zwecke. Für diese Art der Entwicklung sind nur Substanzen von geringem bzw. langsamem Reduktionsvermögen geeignet, wie die Phenolentwickler, Paraphenylendiumin oder o-Amidophenol. Bei Anwendung von „Rapid"-Entwicklern tritt leicht chemische Entwicklung ein, bevor die dem Entwickler zugesetzten silberlösenden Substanzen Zeit gefunden haben, sich genügend mit Silber zu sättigen.

Auf physikalischer Entwicklung beruht auch die Möglichkeit des Hervorrufens eines photographischen Bildes auf einer nach der Belichtung fixierten, scheinbar glasklaren Platte, wovon später bei Besprechung des latenten Bildes näher die Rede sein wird.

Auch die Silberverstärkung, d. h. das Verstärken einer Platte mit einer angesäuerten Mischung von Metol oder dergl. und Silbernitrat ist eine physikalische Entwicklung. Diese Verstärkungsmethode gibt ebenfalls nur bei feinkörnigen Silberniederschlägen brauchbare Resultate.

Das Aussehen einer physikalisch entwickelten Platte ist wesentlich von dem einer chemisch entwickelten verschieden; der Silberniederschlag ist in der Aufsicht sehr hell, gelblichweiss; von den Färbungen der Platten in der Durchsicht war schon oben die Rede.

Hierher gehört auch die Entwicklung photographischer Bilder mit Chlorgold, die Dr. Homolka beobachtete.[2]) Bromsilbergelatineplatten lassen sich mittels einer Chlorgoldlösung 1 : 1000 in 10—15 Stunden entwickeln. Das Bild ist in der Durchsicht blau, in

1) Phot. Korr. 1904, 529.
2) Eders Jahrb. 17, 104.

der Aufsicht kupferrot. Wie immer, geben auch hier feinkörnige Schichten viel bessere Resultate. Chlorsilbergelatinepapier (Aristopapier) gibt bei ganz kurzer Belichtung nach zwei- bis dreistündigem Entwickeln in Chlorgoldlösung ganz prächtig violette, intensive Bilder.

Das latente Bild. In der Photographie ist die Praxis der Theorie weit vorausgeeilt, so dass die wissenschaftliche Erklärung selbst der fundamentalsten photographischen Prozesse vielfach noch aussteht. Nur durch unzählige Versuche, also auf rein empirischem Wege, sind die Trockenplattenfabriken zu Methoden gelangt, die die Herstellung höchst empfindlicher Platten gestatten. Täglich werden Tausende solcher Platten in der photographischen Camera belichtet — und doch ist die Entstehung und das Wesen des latenten Bildes noch keineswegs genügend aufgeklärt. Nur soviel darf als feststehend angenommen werden, dass die Substanz des latenten Bildes weniger Halogen enthält als das Halogensilber, aus dem sie entstanden ist; allerdings fehlt es auch nicht an rein physikalischen Erklärungen für das latente Bild, wonach das Licht nur eine Auflockerung des Gefüges oder die Bildung kleinerer Molekülaggregate aus grösseren Komplexen bewirken soll (Strukturtheorie, Lagermac, Hurter & Driffield). Wenn wir von der „Schwefelsilberkeim"-Theorie Prechts[1]) absehen, die von vornherein sehr unwahrscheinlich war und auch vielfach angegriffen und widerlegt wurde, so bleibt nur die Reduktionstheorie zu erörtern. Die verschiedenen Forscher sind nicht darüber einig, ob beim Belichten des Bromsilbers (oder eines anderen Halogensilbers) gebildet wird:

1. Metallisches Silber (oder eine feste Lösung von Silber in Bromsilber). Silberkeimtheorie.
2. Silbersubbromid:
   a) Ag_2Br (oder eine feste Lösung dieser Substanz in Bromsilber),
   b) $Ag_m Br_n$, wo m eine grosse Zahl, n eine nicht wesentlich kleinere bedeutet.

Unter festen Lösungen ist eine Art von Legierung zu verstehen.

Die Silberkeimtheorie wird durch die Tatsache gestützt, dass unter gewissen Bedingungen das latente Bild durch Salpetersäure zerstört wird. Auf Silbersubbromid wirkt Salpetersäure nicht ein, bestände also das latente Bild aus Subbromid, so könnte es durch Salpetersäure nicht zerstört werden. In der Tat geben manche Forscher an, dass es ihnen nicht gelungen sei, das latente Bild durch

1) Archiv f. wiss. Photogr. II, 8.

Salpetersäure zu vernichten. Eder erklärt in seiner verdienstvollen Publikation[1]) „über die Natur des latenten Lichtbildes" diesen Widerspruch. Er stellt fest, dass man bei allen derartigen Versuchen bisher die Intensität der vorausgegangenen Lichtwirkung nicht genügend beachtet habe, und findet, dass das normale kurz belichtete latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium zwar von Salpetersäure zerstört wird, dass aber die stärker belichteten Partien des Bildes nicht zerstört, sondern nur geschwächt werden. Mit diesen Tatsachen ist aber für die Theorie nicht viel gewonnen, es erscheint zu paradox, anzunehmen, dass bei langer Belichtung in Salpetersäure unlösliches Subbromid, bei kurzer Belichtung in Salpetersäure lösliches metallisches Silber entstehen soll.

Von besonderem Interesse für die Erforschung dieses dunklen Gebietes ist das Studium des primär fixierten latenten Bildes. Es ist schon lange bekannt und wurde schon oben erwähnt, dass man eine belichtete und dann fixierte, anscheinend glasklare Platte durch sogenannte physikalische, d. h. silberhaltige Entwickler hervorrufen kann. Man benutzt zu diesem Zweck eine mit etwas Metol versetzte Lösung von Silbernitrat und Natriumsulfit (Lüppo-Cramer). Eder fand, dass sich das latente Bild auf primär fixierten Platten gegen Salpetersäure ganz ähnlich verhält wie auf nicht fixierten. Seine Versuche ergaben jedoch zweifellos, dass Salpetersäure das primär fixierte latente Bild in viel höherem Grade angreift als dasselbe vor dem primären Fixieren. Das kann sehr wohl damit zusammenhängen, dass ev. in fester Lösung mit Bromsilber vorhandenes Silber sich ebenso schwer löst wie etwa mit Gold legiertes Silber es bekanntlich tut. Bis jetzt sprechen die experimentellen Resultate dafür, dass „wahrscheinlich verschiedene Arten von Silbersubbromid besonderer chemischer Zusammensetzung im latenten Lichtbilde vorhanden sind oder möglicherweise feste Lösungen von Halbbromsilber (Silbersubbromid) in Bromsilber bei stetig veränderten chemischen und photographischen Eigenschaften vorliegen". (Eder). Über das latente Bild auf Chlorsilber siehe S. 115.

Über die Solarisation.

Nicht jeder Lichteindruck, der auf eine Halogensilberschicht einwirkt, ist entwickelbar. Die Lichtmenge, welche notwendig ist, um eine eben sichtbare Schwärzung der Platte im Entwickler zu

1) Sitzgsber. der K. Akademie der Wiss. Wien. Mathem. naturw. Klasse 94, S. 1159 ff, Phot. Korr. 1906.

ıewirken, nennt man den „Schwellenwert" der betreffenden Platte. Diese Lichtmenge ist natürlich bei wenig empfindlichen Platten grösser als bei hochempfindlichen. Belichtet man nun eine Platte über den Schwellenwert hinaus, so beobachtet man, dass bis zu einer gewissen Zeit die Fähigkeit, sich im Entwickler zu schwärzen, zunimmt, bei noch längerer Belichtung sich gleich bleibt, dann aber wieder abnimmt.

Diese seltsame Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen Solarisation. Sie tritt sehr deutlich auch bei Daguerreotypplatten hervor, und Moser sagt mit Bezug darauf: „Wenn Licht auf Jodsilber wirkt, so erteilt es ihm im zunehmenden Verhältnis die Modifikation, Quecksilberdämpfe zu kondensieren, wirkt es aber von einem gewissen Zeitpunkt ab weiter, so nimmt es ihm diese Modifikation wieder". Ebenso auffallend zeigt sie sich bei trockenem Brom- und Jodsilber. Klebt man z. B. Streifen von Jodsilber- oder Bromsilberpapier auf ein Brettchen, bedeckt sie mit einer undurchsichtigen Platte und zieht diese in Sekunden-Intervallen langsam vorwärts, so dass die aufeinander folgenden freigelegten Teile der Streifen 1, 2, 3, 4, 5 bis 20 Sekunden exponiert sind, und behandelt diese dann mit dem Entwickler, so findet man, dass sie sich in den ersten Intervallen der Belichtungsdauer proportional schwärzen, später aber nicht.

Je intensiver das Licht, desto schneller wird dieses photographische Maximum (der Punkt der intensivsten Schwärzung) erreicht. Das Licht hat also die Eigentümlichkeit, bei längerer Wirkung seine Anfangswirkung wieder aufzuheben oder abzuschwächen; eben deshalb ist für den Photographen die Wahl der richtigen Expositionszeit wichtig.

Übrigens ist hier insofern noch ein Spielraum gelassen, als die Färbung in der Nähe des Maximums ziemlich konstant bleibt, ode doch nur sehr allmählich abnimmt, so dass man immerhin etwa über die Zeit hinaus exponieren kann, die zur Erreichung des phot graphischen Maximums erforderlich ist. Ferner werden die Phänomene durch Gegenwart von salpetersaurem Silb wesentlich modifiziert, daher treten sie bei nassen Platten v weniger auffallend auf als bei trocknen. Gegenwart organisc Körper scheint sie wesentlich zu begünstigen.

So geben Trockenplatten, namentlich Kollodiumplatten, bei läng Exposition im Spektrum ein verkehrtes Bild desselben, nämlich eines Negativs ein Positiv.

Zuerst kehrt sich die blaue Seite um, dann die grüne, dan

rote. Vorherbelichtung der Platte mit schwachem Tageslicht begünstigt das Umspringen des Bildes auffallend.

Die Solarisationserscheinungen sind verschieden, je nachdem man Chlor-, Brom-, Jodsilber, oder deren Gemische, oder physikalische Entwicklung, je nachdem man Kollodium oder Gelatine als Bildschicht und verschiedene Beimengungen anwendet, so dass in die Erscheinungen nicht leicht Ordnung zu bringen ist.

Nach Miethe erreichte eine Gelatineplattensorte das Maximum der photographischen Schwärzung bei einer Belichtung, die etwa 1000mal so lange dauerte, als die zur Erzielung einer nach der Entwicklung eben sichtbaren Anfangswirkung auf dieselbe Platte.

Zweifellos sind aber diese Zahlen bei verschiedenen Platten sehr verschieden. Eine sichtbare Abnahme erfolgte bei Miethes Platten bei der Belichtung 8200.

Janssen hat 1880 mit Hilfe des intensiven Sonnenbildes im Fokus eines Fernrohrs folgende Phasen der Überbelichtung auf Bromsilbergelatine und Tannintrockenplatten festgestellt:

1. Das gewöhnliche Negativ.

2. Nach längerer Belichtung ein erster neutraler Zustand: die Platte wird bei Einwirkung des Entwicklers gleichmässig dunkel.

3. Ein positives Bild, welches dem ersten neutralen Zustand folgt.

4. Ein zweiter Neutralzustand, der dem ersten entgegengesetzt ist, wo die Platte unter dem Einfluss des Entwicklers gleichmässig hell wird.

5. Ein zweites Negativ (Negativ II. Ordnung), welches dem gewöhnlichen Negativ ähnlich ist, aber sich von demselben unterscheidet durch die Zwischenzustände, durch die es von demselben getrennt ist und die enormen Differenzen der Lichtintensität, die notwendig sind, um dasselbe zu erhalten.

6. Ein dritter neutraler Zustand, wo das negative Bild II. Ordnung verschwindet und durch eine gleichmässige, dunkle Fläche ersetzt ist. — Die Intensität des Lichtes, welche erforderlich ist, um das zweite negative Bild zu erhalten, ist 100 000mal so gross, als die, welche das gewöhnliche negative Bild gibt.

Oft entstehen positive Bilder beim „Verstärken" der Kollodiumnegative mit Pyrogallussäure und Silbernitrat, falls zu wenig freie Zitronensäure gegenwärtig ist. Es ist zu vermuten, dass hier bei Mangel an Säure eine Art alkalischer Entwicklung eintritt, d. h. eine Reduktion des Brom- oder Jodsilbers an den nicht durch Silberniederschlag geschützten Stellen.

Window schreibt: Exponiert man eine Jodsilberplatte einige Sekunden dem offenen Tageslicht, wäscht sie, bedeckt sie mit einer vierprozentigen Lösung von Jodkalium und exponiert sie dann auf irgend einen Gegenstand sechsmal so lange in der Camera, als gewöhnlich, so bekommt man bei der Entwicklung mit Pyrogallus und Silber ein positives Bild.

Die Entstehung desselben ist leicht zu erklären: Bei der ersten Belichtung wird das Licht zu Silberjodür Ag_2J reduziert, bei der zweiten Belichtung unter Jodkalium wird dieses zersetzt, und das Silberjodür an den belichteten Stellen wieder in Jodsilber verwandelt.

$$2 Ag_2J + 2 KJ + O + H_2O = 4 AgJ + 2 KHO.$$

Die belichteten Stellen verlieren demnach ihre Entwicklungsfähigkeit, die anderen behalten sie.

Erklärung der Solarisation. Manche Solarisationserscheinungen sind leicht hervorzurufen und zu erklären. Man belichtet z. B. eine Platte in der Camera nicht zu lange, entwickelt kurz im Dunkelzimmer, dann lässt man auf einen Moment Tageslicht zu. Beim weiteren Entwickeln springt dann das Bild um und wirkt positiv.

Hier haben zunächst die in der Camera belichteten Teile beim Entwickeln einen Belag erfahren (reduziertes Silber), der sie vor darauffallendem Lichte schützt. Öffnet man das Fenster, so werden deshalb vom Tageslichte hauptsächlich die Schatten affiziert, welche von Silber unbedeckt sind. Diese entwickeln sich nunmehr am stärksten. Das Resultat ist ein Transparentpositiv oder Diapositiv.[1])

Die Untersuchnngen von Abney haben ergeben, das die Solarisation im Spektrum bei Bromsilber- und Jodsilberkollodiumplatten nicht eintritt, sobald diese unter Wasserstoff, Stickstoff oder Reduktionslösungen, wie Eisenvitriol, Pyrogallussäure usw. exponiert werden.

Im Gegensatz dazu hat V. Schumann in Wasserstoff und im Vakuum Solarisation beobachtet; auch Lüppo-Cramer erhielt bei Luftabschluss deutliche Solarisationserscheinungen; dadurch ist die Theorie Abneys, dass die Solarisation auf der Bildung von Silberoxybromid beruhen solle, hinfällig geworden.

Luther und Englisch versuchten, die Solarisationserscheinungen auf eine durch das bei der Belichtung freiwerdende Brom veranlasste

1) Es muss hierbei wohl in Erinnerung gebracht werden, dass jedes klare Negativ nur gegen hellen Hintergrund gesehen, negativ erscheint, gegen schwarzen dagegen positiv! Wenn demnach hier von Positiven die Rede ist, so ist darunter ein in Durchsicht gegen hellen Grund gesehenes zu verstehen.

Gerbung der Gelatine zurückzuführen. Durch diese Gerbung sollte dem Entwickler der Zutritt zu dem belichteten Bromsilber erschwert sein. Lüppo-Cramer wies nach, dass eine merkliche Gerbung der Gelatine selbst bei tagelanger Belichtung einer Bromsilbertrockenplatte nicht eintritt, und machte darauf aufmerksam, dass auch bei Kollodium- und Daguerrotypplatten Solarisationserscheinungen auftreten, dass die Gelatine also bei der Solarisation gar keine Rolle spielen kann

Precht[1]) fasste die Solarisation ebenfalls als ein Entwicklungsphänomen auf, das mit der photochemischen Zersetzung des Bromsilbers unmittelbar nichts zu tun habe. Er versuchte, diese Theorie dadurch experimentell zu stützen, dass es ihm gelang, die Schwelle der Solarisation durch Entwickler, deren Alkalinität mittels Acetonbisulfit vermindert war, einigermassen herabzusetzen. Precht schrieb diese Tatsache einer spezifischen Wirkung des Acetonsulfits zu. Eder[2]) trat dieser Theorie nachdrücklich entgegen und zeigte, dass man durch einen Pyroentwickler, der reichlich Bromkalium enthält und weiter durch jeden sehr schwach alkalischen Entwickler das gleiche Resultat erzielen kann.

Lüppo-Cramer gelang es, durch Bromwasser die Solarisation aufzuheben, Schaum und Braun verwendeten Ammoniumpersulfat mit gleichem Erfolge. Durch eine mit Schwefelsäure oder besser noch mit Salpetersäure versetzte Lösung von Bichromat konnte Eder die stärksten Solarisationen aufheben; die wie gewöhnlich zusammengesetzten Entwickler riefen auf den mit diesen Lösungen behandelten Platten ein völlig normales Negativ hervor. Eder beweist dadurch, dass es falsch ist, die Solarisation als ein Entwicklungsphänomen aufzufassen.

In welcher Weise das solarisierte Bromsilber von den genannten Agenzien beeinflusst wird, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis. Luggin[3]) gibt eine plausible Schilderung des Verhaltens eines Bromsilberkorns bei fortschreitender Belichtung: „Die Reduktionsvorgänge werden bei Beginn der Belichtung an jenen Stellen am lebhaftesten einsetzen, die dem Lichte am direktesten ausgesetzt sind. Von dort aus wird die Bildung von Subsalz an der Oberfläche weiterschreiten, bis das ganze Korn damit umhüllt ist.“ Weil das an der Oberfläche des Korns abgespaltene Brom von dem Kolloid, in das das Korn

1) Phys. Zeitschr. 1902, S. 426.
2) Eders Jahrb. 17, 22.
3) Eders Jahrb. 1898, S. 161.

eingebettet ist, leicht absorbiert wird, bleibt der Bromdruck an der Oberfläche des Korns zunächst noch gering, steigt jedoch schnell im Innern, bis er dem Dissociationsdruck des Halogensilbers annähernd das Gleichgewicht hält. Dann sind die Bedingungen für die Solarisationsvorgänge gegeben, wo das Silbersubhalogenid unter dem Einfluss des steigenden Halogendruckes seine Fähigkeit, Keimpunkte für die Entwicklung zu geben, verliert. Lüppo-Cramer findet,[1]) dass die Lugginsche Erklärung sehr gut mit der Tatsache übereinstimmt, dass bei grösserem Korn die Solarisationserscheinungen leichter eintreten.

Die Solarisation hängt nicht nur von der Lichtmenge, sondern auch in hohem Grade von der Lichtintensität ab. Luggin sagt (loc. cit.): „Oft wird man die Grenzen der Solarisation dadurch hinausschieben können, dass man kleinere Blenden wählt und dafür die Expositionszeit verlängert.“ Eder[2]) gibt eine Tabelle über das Verhalten von gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten bei steigender Belichtung, die wir anführen, um einen Begriff von den in Betracht kommenden Lichtmengen zu geben.

	Erforderliche Lichtmenge Kerzen-Metersekunden H. M. S.
Erster Anfang des latenten normalen Lichtbildes (Schwellenwerte)	0,1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs	1—3
Kräftige Schwärzung im hellen Lichte . .	8—10
Beginn der direkten photographischen Schwärzung	3 000—10 000
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone	27 000—40 000
Deutlich abgestufte Umkehrung für Solarisationsdiapositive	300 000 und darüber.

Die Beobachtungen Abneys und anderer, dass die Solarisation durch nachfolgende Belichtung mit minderbrechbaren Strahlen aufgehoben würde, konnten andere Forscher nicht bestätigen.

Nach primärem Fixieren einer solarisiert belichteten Trockenplatte und physikalischer Entwicklung tritt keine Umkehrung des Bildes ein. (Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1905, S. 260.)

1) Phot. Korr. 1905, S. 376.
2) Eders Jahrb. 1903, 22.

Auch Chlorsilber und Jodsilber sind der Solarisation unterworfen. Während aber auf einer bereits stark durch Belichtung direkt geschwärzten Chlorsilberschicht noch ein normales Bild durch einen Entwickler hervorgerufen wird, zeigen Jodsilbergelatineplatten schon starke Solarisationserscheinungen lange bevor noch eine direkt sichtbare Schwärzung eingetreten ist, indem hier wahrscheinlich viel geringere Mengen von Halogen schon genügen, um den für die Umkehrung erforderlichen Halogendruck zu leisten. (Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1905, S. 377.)

Eder[1]) belichtete eine mit einer Chlorsilberschicht überzogene Platte unter der Photometerskala so lange, bis beim Entwickeln Grad 1 und 2 solarisiert erschien; eine andere ebensolange belichtete Platte wurde nach dem Belichten mit Salpetersäure ($d = 1{,}33$) behandelt, bei darauffolgender Entwicklung zeigte sich aber gar keine Solarisationserscheinung.

Daraus geht hervor, dass das solarisierte Chlorsilber seinem Wesen nach von dem normal belichteten Chlorsilber verschieden ist, indem nur ersteres von Salpetersäure angegriffen wird, letzteres aber nicht.

Über- und Unterexposition. Exponiert man eine photographische Platte auf eine Landschaft, wo helle und dunkle Gegenstände (Himmel, Bäume mit Licht und Schatten) vorhanden sind, so wirkt zuerst der helle Himmel, später die etwas dunklere Lichtseite der Bäume, noch später deren Schattenseite. Der Himmel erreicht vielleicht schon in der ersten Sekunde sein Maximum, während die Schattenstellen vielleicht erst in sechs Sekunden zu wirken anfangen, während dessen der Himmel anfängt zu solarisieren. Die Folge davon ist, dass dunklere Wölkchen ebenso intensiv werden wie der Himmel selbst und beide zu einer öden Fläche zusammengehen. Die Zeichnung der Wolken geht dann ganz verloren, sie sind „überexponiert“, wogegen das dunkle Laub noch zu kurz exponiert sein kann, d. h. noch nicht zu wirken angefangen hat und statt der „Zeichnung“ leere Flächen zeigt.

So befinden sich oftmals in Originalen mit sehr starken Lichtkontrasten überexponierte und unterexponierte Stellen nebeneinander. In beiden fehlt Zeichnung der Details, in überexponierten durch die Solarisation, in den unterexponierten infolge der zu schwachen resp. zu kurzen Wirkung der dunklen Stellen.

Es gibt aber auch gleichmässiger beleuchtete Gegenstände, sei

1) Eders Handb. III, S. 721.

es eine Zimmerwand, ein Gemälde, ein Porträt. Hier wird unter Umständen eine ganze Platte überexponiert erscheinen, wenn die dunklen Stellen infolge zu langer Exposition die zu hellen „eingeholt“ haben, d. h. schliesslich ebenso kräftig gewirkt haben wie erstere, so dass der Kontrast verloren geht.

Auch bei Aufnahmen von Damen in weissen Kleidern mit weisser Stickerei oder Damast verschwindet die Zeichnung im Weiss öfter durch Solarisation.

Schleier. Der sogenannte Schleier der photographischen Platten kann sehr verschiedene Ursachen haben.

1. Licht, das bei der Fabrikation oder bei der Verarbeitung auf die Platten fiel.
2. Mechanischer Druck (sogen. Druckschleier).
3. Einwirkung von chemischen Agentien, die das Bromsilber derart zu zersetzen vermögen, dass es vom Entwickler ähnlich wie belichtetes Bromsilber reduziert wird (chemischer Schleier). Hierher gehört auch die allmähliche Zersetzung mancher Trockenplatten bei langem Aufbewahren, der Randschleier u. dgl.
4. Ausfallen von äusserst fein verteiltem metallischem Silber in der Gelatineschicht, das durch gewisse Zusätze zum Entwickler oder beim Fixieren bewirkt wird (dichroitischer oder Farbschleier).

Der Lichtschleier kann uns hier natürlich nicht weiter beschäftigen.

Druckschleier. Beschreibt man eine Trockenplatte unter starkem Druck mit einem harten Gegenstand oder setzt man sie auf andere Weise starkem mechanischem Druck aus, so schwärzen sich die betreffenden Stellen im Entwickler. Lüppo-Cramer[1]) fand, dass dieser „Druckschleier“ im Gegensatz zu anderen Schleierarten durch Bromwasser zerstört wird.

Chemischer Schleier. Der sogenannte chemische Schleier unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen chemische Agentien vollkommen von dem latenten Bild, d. h. von dem durch das Licht erzeugten entwicklungsfähigen Eindruck. Lüppo-Cramer[2]) veröffentlichte interessante und wichtige Beobachtungen über dieses Thema. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen sind folgende. Bromkalium schwächt das latente Bild auf Kollodium-

1) Phot. Corr. 1902. 640.
2) Phot. Corr. 1902. 634. 1906. 175.

platten stark, ebenso wirkt freies Brom auf Gelatineplatten. Der chemische Schleier wird durch diese Agentien nicht zerstört, wenn man die Platten vor der Entwicklung in den entsprechenden Lösungen badet. Setzt man dem Entwickler jedoch Bromkalium zu, so wird sowohl bei Kollodium- wie bei Gelatineplatten der chemische Schleier stark zurückgehalten. Der Randschleier der Trockenplatten und der durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder verdünnte Salpetersäure hervorgerufene Schleier verhält sich dem chemischen Schleier analog, wird also durch Brom nicht zerstört. Hiernach kann der chemische Schleier kein bromärmeres Produkt, sondern nur eine besondere Modifikation des Bromsilbers darstellen, die ähnlich wie das Photobromid durch den Entwickler reduziert werden kann.

Der chemische Schleier kann auf sehr verschiedene Weise entstehen: bei der Bereitung der Emulsion durch zu hohe Wärme, durch alle möglichen Chemikalien, durch schlechte Gelatine usw.; bei zu langsamem Trocknen der Platten; durch Einwirkung von Dämpfen oder Gasen, von Einschlagpapier, Lack- oder Firnisdunst auf die fertigen Platten usw. usw.

Bei manchen Plattensorten tritt nach längerem Aufbewahren der sogenannte Randschleier auf, der sich ausschliesslich an den Gussrändern, niemals an den Schnitträndern der Platten zeigt. Über die Entstehungsursachen des Randschleiers wurden sehr verschiedene Theorien und Hypothesen aufgestellt, ohne dass eine imstande gewesen wäre, eine befriedigende Erklärung für diese praktisch sehr wichtige Frage zu geben. Vor kurzem veröffentlichte Dr. Homolka[1]) interessantes experimentelles Material über die Entstehung des Randschleiers, das mehr als die bisher aufgestellten Hypothesen zur Klärung der Frage beiträgt. Homolka fand, dass die mit vollkommen ausgewaschener (d. h. von löslichen Salzen befreiter) Bromsilbergelatineemulsion präparierten Platten nach relativ kurzer Zeit Randschleier und allgemeinen Schleier zeigen. Setzt man der Emulsion vor dem Giessen etwas Bromkalium zu, so tritt der Randschleier fast ebenso schnell auf, während die Mitte der Platte klar bleibt. Badet man aber die mit gut gewaschener Emulsion überzogenen und getrockneten Platten in Bromkaliumlösung 1 : 1000, so tritt auch nach zwei Jahren kein Randschleier auf. Homolka führt, auf weiteres experimentelles Material gestützt, diese Erscheinungen darauf zurück, dass das Bromkalium in der frisch gegossenen, eben erstarrten Platte, deren Schicht mit Wasser übersättigt ist, von den Rändern

1) Phot. Korr. 1905, S. 550.

[illegible] Mitte zu diffundiert oder wandert. Badet man eine Platte [illegible]lösung, so nimmt sie nicht annähernd soviel Wasser [illegible] Diffusion wird also in viel geringerem Masse stattfinden. [illegible] es, dass die Gussränder der Trockenplatten stets frei von [illegible] sind und zur Zersetzung, d. h. zur Bildung des „chemischen [illegible] neigen.

[illegible] chemischer Schleier kann auch durch zu „starke“ Entwickler [illegible] werden; so verschleiert z. B. eine alkalische Lösung [illegible] jede Bromsilberplatte vollständig.

[illegible] Schleier. Schliesslich ist noch der dichroitische [illegible] zu erwähnen, der entsteht, wenn im Entwickler brom-[illegible] Substanzen oder im Fixierbade reduzierende Substanzen [illegible] sind. Der dichroitische Schleier tritt bei der physikalischen [illegible] (s. o. S. 155) hochempfindlicher Trockenplatten besonders [illegible] weil die beträchtliche Korngrösse des hochempfindlichen [illegible] der physikalischen Entwicklung, d. h. der Anziehung des [illegible] Silbers hinderlich ist. — Das Silber schlägt sich viel-[illegible] grossen Teil allenthalben in der Schicht nieder und er-[illegible] den dichroitischen Schleier. Auch beim Hervorrufen mit [illegible] Entwickler und beim Gebrauch von Fixierbädern, [illegible] Entwickler verunreinigt sind, kann dichroitischer Schleier [illegible] A. Traube[1]) erhielt intensiven Farbschleier, wenn [illegible] empfindliche Platten kurze Zeit entwickelte und sie dann [illegible] Monaten im Dunkeln dem Luftzutritt aussetzte.

[illegible] Struktur der photographischen Platte und des ent-[illegible] Negativs. Korngrösse. Das entwickelte Negativ be-[illegible] aus den vorhergehenden Kapiteln ergibt, aus metalli-[illegible] körnern, die in das Bindemittel der Emulsion eingebettet [illegible] In gewissen Fällen bilden sich bei der Entwicklung mit [illegible] Entwicklern stark gefärbte Substanzen, die sich besonders [illegible], wo eine starke Reduktion stattgefunden hat. So [illegible] z. B. die mit Pyrogallol entwickelten Negative be-[illegible] decken.“

[illegible] Untersuchungen über die Struktur der photographischen [illegible] veröffentlichte Dr. V. Bellach[2]). Bellach bestimmte die [illegible] verschiedener Trockenplatten zu 0,0138—0,0522 *mm*. [illegible] eines fertigen normalen Negativs ist ungefähr die-

[1]) [illegible] 1904, S. 113.
[2]) [illegible] die bei W. Knapp, Halle 1903, erschienene Arbeit.

selbe, diejenige einer primär fixierten und dann physikalisch entwickelten Platte erheblich geringer.

Jede Trockenplatte enthält Bromsilberkörner von sehr verschiedenen Reifungsstadien, also von sehr verschiedener Empfindlichkeit. Vielfach entmischt sich das Bromsilber, zumal wenn die Emulsion auf den frisch gegossenen Platten sehr langsam erstarrt, die schwereren Körner sinken dabei auf das Glas, während die Oberfläche der Platte arm an Bromsilber erscheint. Schaum und Bellach konnten diese Sedimentation des Bromsilbers durch mikroskopische Beobachtung direkt nachweisen. Letzterer fand in einem bestimmten Teil einer nicht reduzierten Schicht 2 700 000, in dem gleichen Teil einer reduzierten Schicht nur 820 000 AgBr Körner. Nach Kaiserling[1]) beträgt die Korngrösse (d. h. der Durchmesser des Korns) bei Bromsilbergelatineplatten vor dem Entwickeln etwa 0,0013 *mm*; nach dem Entwickeln zeigt sich das Plattenkorn in seiner Gestalt verändert — die Körner sind länglich geformt, ohne ihr Volumen wesentlich geändert zu haben.

Diapositivplatten zeigen ein Korn von etwa 0,00079 *mm* Bromsilberkollodiumplatten von 0,00094 *mm*.

Das sogenannte „Korn" bei photographischen Vergrösserungen ist selbstverständlich keine Wiedergabe des winzigen Plattenkorns, das nur bei sehr starken Vergrösserungen im Mikroskop sichtbar wird. Was der Photograph Korn nennt, ist das Resultat von Beugungs- (Interferenz-)erscheinungen des Lichtes, die durch das dichte Netzwerk der Silberkörnchen im Negativ hervorgerufen werden.

Die Korngrösse eines Negativs nimmt ebenso wie die Kornzahl mit steigender Entwicklungsdauer zu. Die Kornzahl ist dagegen bei variabler Belichtung und konstanter Entwicklungszeit annähernd konstant (Bellach).

Im Gegensatz dazu kommen Lumière und Seyewetz zu dem Resultate[2]), dass die Temperatur der Entwickler, ihre Konzentration und die Dauer ihrer Einwirkung keinen erheblichen Einfluss auf die Grösse des reduzierten Silberkorns haben. Dass überexponierte oder mehr noch solarisierte Schichten ein feineres Reduktionskorn liefern als normal exponierte, wird von verschiedenen Autoren bestätigt. Ein ganz besonders feines Korn liefert die physikalische Entwicklung.

Dauer des latenten Lichteindrucks. Das unsichtbare oder

---

1) Phot. Mitt. 25, S. 29.
2) Phot. Korr. 1904, 414.

latente Bild, welches erst durch die Schwärzung im Entwickler deutlich hervortritt, ist nicht von ewiger Dauer.

Bei Kollodiumtrockenplatten geht es allmählich zurück, so dass man ein um so schwächeres Bild erhält, je später die Entwicklung vorgenommen wird. Man ist deshalb bei diesen Platten genötigt, falls man die Entwicklung lange nach der Belichtung vornehmen will, die Belichtung bedeutend zu verlängern.

Bei Gelatinetrockenplatten tritt dieser Fehler wenig oder gar nicht hervor, diese behalten den Lichteindruck, wenn nicht nachteilige atmosphärische Einflüsse auftreten, über Jahr und Tag.

Weniger beständig ist der Lichteindruck auf Bromsilberpapier, namentlich auf den unempfindlicheren Sorten, die häufig schon nach drei Monaten jede Spur des latenten Bildes verlieren sollen. Das Abklingen des latenten Bildes findet besonders schnell bei unterexponierten Schichten statt und wird durch Feuchtigkeit, höhere Temperatur und saure Reaktion der Schicht noch beschleunigt. (Bakeland, Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, 58.)

Auf Jodsilbergelatine [1]) verschwindet das latente Bild sehr schnell, besonders bei Gegenwart eines chemischen Sensibilisators (s. u.). Lüppo-Cramer konstatierte bereits nach zwei Tagen ein starkes Zurückgehen des latenten Bildes, nach sechs Tagen erschien nur noch sehr schwaches Bild, nach acht Tagen noch Spuren und nach 28 Tagen war keine Spur des latenten Bildes mehr nachweisbar. (Phot. Korr. 1903, S. 613.)

Noch viel schneller klingt das latente Bild ab auf Quecksilberjodid- oder -Jodürplatten [2]). Wir haben es bei all diesen Erscheinungen offenbar mit leicht umkehrbaren photochemischen Reaktionen zu tun.

Sensitometrie.

Die Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Platten ist natürlich für die Praxis ausserordentlich wichtig. Wir erwähnten schon oben bei der Besprechung der Phosphoreszenzerscheinungen das Warnerkesche Sensitometer, und dessen mangelhafte und unzuverlässige Resultate. Ein ausgezeichnetes System der Sensitometrie wurde von Eder unter Zugrundelegung des Scheinerschen Sensitometers ausgearbeitet. [3])

1) S. auch S. 128.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1904. 62.
3) Eders Handb. III. S. 296.

Nach dem Bunsen-Roscoëschen Gesetz entsprechen gleichen Produkten aus Lichtintensität und Belichtungszeit gleiche photochemische Wirkungen. Bei gleicher Lichtintensität und Belichtungszeit wird also die empfindlichste Platte stets den stärksten entwickelbaren Lichteindruck empfangen. Zur Erreichung des schwächsten Lichteindruckes (des Schwellenwerts) ist um so weniger Licht erforderlich, je empfindlicher die betreffende Platte ist.

Eder lässt bei seinen sensitometrischen Bestimmungen eine Skala von regelmässig und in genau bekannter Progression ansteigenden Lichtmengen auf die photographische Schicht einwirken. Das von Eder angewandte und seinen speziellen Anforderungen angepasste Universalsensitometer von Scheiner besteht aus einer rotierenden Scheibe *S* mit dem Ausschnitt *a*; sie wird durch ein kleines Kurbelrad mit Schnurlauf in schnelle Rotation versetzt. Hinter der Scheibe



Fig. 13.

ist die Kassette *o* mit der photographischen Platte angebracht. Als Normallichtquelle dient eine Benzinlampe, deren Flamme durch einen 1 *mm* breiten horizontalen Spalt *s* abgeblendet wird; die Flammenhöhe wird durch einen Metallring markiert. Ein dunkelroter Glaszylinder schliesst die Flamme ein und lässt nur vorn durch eine runde Öffnung das Licht frei auf die Sensitometerscheibe fallen; diese Lichtquelle wird meist in 1 *m* Entfernung gegenüber der Mitte der photographischen Platte aufgestellt. In der Sensitometerkassette befinden sich in Blech geschnittene Zahlen, welche die Kontrolle erleichtern, bis zu welchen Sensitometerfelde sich die schwächste Lichtwirkung erstreckte.

Es versteht sich von selbst, dass vergleichbare Resultate nur dann gewonnen können, wenn die Intensität und die Entfernung der Lichtquelle und wenn Zusammensetzung, Temperatur und Einwirkungs-

dauer des Entwicklers konstant sind. Auf die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe kommt es innerhalb weiter Grenzen nicht an. Bei hochempfindlichen Platten belichtet man meist eine Minute bei 1 *m* Entfernung der Lichtquelle, die Umdrehungszahl der Scheibe soll etwa 400—800 in der Minute betragen. Das Sensitometer ermöglicht nicht nur die Prüfung photographischer Platten auf ihre Empfindlichkeit, sondern auch auf die Gradation und auf Schleier. In der Praxis wird meist die letzte eben noch ablesbare Schwärzung angegeben und als „Grad Scheiner" bezeichnet. Man beachte jedoch, dass diese Angabe allein durchaus keinen Massstab für die Brauchbarkeit einer Plattensorte abgibt. Die Intensitäten der erzielten Schwärzungen und die Abstufungen der Sensitometerfelder gegeneinander sind für die Beurteilung der Güte einer Platte von grösster Wichtigkeit. Die am stärksten geschwärzten Felder sollen bei einer guten Platte deutlich gegeneinander abgegrenzt sein.

Bei der Prüfung farbenempfindlicher Platten führen die Resultate des Benzinlicht-Sensitometers zu ganz falschen Vorstellungen über die Empfindlichkeit. Das Benzinlicht ist sehr arm an violetten und blauen, sehr reich an gelben und roten Strahlen. So kommt es, dass eine orthochromatische Platte, die bei Tageslichtaufnahmen in der Camera sich unempfindlicher zeigt als eine gewöhnliche Trockenplatte, bei der Prüfung im Sensitometer viel empfindlicher scheint.

Die Lichtintensitäten, die den 23 Ausschnitten der Sensitometerscheibe entsprechen, umfassen die Werte von 1—207. Der im Entwickler erzielte Grad der Schwärzung wird bei wissenschaftlichen Prüfungen mittels besonderer Photometer bestimmt; für die Praxis genügt es, die entsprechenden Felder des Plattenstreifens nebeneinander zu legen und sie dann in der Durchsicht zu vergleichen.

Über die relative Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze.

Eder und Pizzighelli bringen in nachstehender Tabelle eine vergleichende Zusammenstellung der Lichtempfindlichkeit von Silberverbindungen, wobei die für Bromsilber mit chemischer Entwicklung erforderliche Belichtungszeit = 1 und die dem entsprechende Lichtempfindlichkeit = 100 angenommen wurde.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1904, S. 402.

Lichtempfindliche Substanz		Nötige Belichtungszeit, um ein kräftiges Lichtbild hervorzubringen.	Relative Lichtempfindlichkeit der Verbindung
Bromsilber mit chemischer Entwicklung	(Kaliumferrooxalat)	1	100
Bromsilber mit physikalischer Entwicklung . .	(nassesKollodiumverfahren)	5—7	16—25
Jodsilber mitchem. Entwicklung . .	(Kaliumferrooxalat)	—	0
Jodsilber mit physikalischer Entwicklung	(nassesKollodiumverfahren)	4—5	20—25
Chlorsilber mit chemischer Entwicklung	Ammoniumferrocitrat . .	50	2
	Pyrogallol	100	1
	Hydrochion + Ammoniumcarbonat . . .	150	0,7
	Hämatoxylin + Ammoniumcarbonat	500	0,2
Chlorsilber ohne Entwicklung . .	Entstehen eines nach dem Fixieren kräftig erscheinenden Bildes	18000—45000	0,002—0,006
	Beginn der oberflächlichen Schwärzung	150 - 200	0,5—0,7

Die Sensibilisatoren.

1. Die chemischen Sensibilisatoren.

Während man früher kritiklos allen möglichen Substanzen einen tiefgehenden Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit der photographischen Präparete zuschrieb, ist nach neueren Untersuchungen die Wirkung dieser chemischen Sensibilisatoren stark überschätzt worden.

Früher wusste man nur auf Grund praktischer Erfahrungen, dass salpetersaures Silber und Tannin usw. sensibilisierend auf Jodsilberplatten wirkten.

Russel entdeckte, dass eine trockene Jodsilberkollodiumschicht sehr merklich an Empfindlichkeit gewann, wenn man sie mit Tanninlösung überzog. Darauf gründeten sich die Tannintrockenplatten.

Poitevin studierte zuerst die Wirkung des Tannins wissenschaftlich. Er behauptete, dass Tannin mindestens dieselbe Empfindlichkeit erteile, wie das Silbernitrat — was allerdings nicht richtig

ist — und schloss, dass noch andere reduzierende (corps très oxydables) Körper ähnlich wie Tannin wirken würden. Er bestätigte solches für Eisenvitriol, Gallussäure und Pyrogallussäure. Mit dieser Anschauung war jedoch die Wirkung des Hauptsensibilisators, des salpetersauren Silbers, nicht erklärt.

Vogel kam daher auf den Gedanken, dass nicht die reduzierenden Eigenschaften (denn salpetersaures Silber ist kein Reduktionsmittel), sondern die Fähigkeit, freies Jod chemisch zu binden, einen Körper zum Sensibilisator für Jodsilber mache. Daraufhin prüfte er Brechweinstein, Quecksilbernitrat, gelbes Blutlaugensalz, Morphin; — diese entfärben Jod und erweisen sich in der Tat auch als Sensibilisatoren für Jodsilber. (Photogr. Mitt. II, 1862, S. 19.)

Diese von Vogel für das Jodsilber gefundenen Tatsachen wurden unbedachterweise ganz allgemein auf die Silberhaloide übertragen. Alle Körper, die Halogen zu binden vermögen, sollten als „chemische Sensibilisatoren“ wirken. Lüppo-Cramers Untersuchungen[1]) brachten erst Klarheit in dieses dunkle etwas alchymistische Gebiet. Er bestätigte, dass Bromsilberkollodiumplatten erheblich empfindlicher werden, wenn man sie vor der Exposition in verdünnter Silberlösung badet. An dieser Empfindlichkeitssteigerung kann aber die Absorption des abgespaltenen Broms allein nicht schuld sein, da die Platten noch empfindlicher sind, wenn man das Silbernitrat vor der Exposition möglichst auswäscht. In bezug auf Jodsilberschichten erwiesen sich Vogels Angaben als durchaus richtig. Sowohl Jodsilberkollodium- wie Jodsilbergelatineplatten erfahren eine ausserordentliche Steigerung der Empfindlichkeit, wenn sie mit Lösungen von Silbernitrat, Tannin, Ferrocyankalium und manchen anderen Körpern behandelt werden. Die für Bromsilberkollodiumplatten empfohlenen Sensibilisatoren, die in Chemikalien oder in Abkochungen aller möglichen Kräuter, Rinden usw. bestehen, wirken nach Lüppo-Cramer nur dadurch, dass sie die für Wasser schwer durchdringliche Kollodiumschicht permeabel halten und dem Entwickler leichteren Zutritt zum Bromsilber ermöglichen.

Die sogenannten „Sensibilisatoren“ Hydrochinon, Metol, Ammoniak, Natriumnitrit, Natriumsulfit und Ferrocyankalium haben auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten meist gar keinen Einfluss. Wenn eine Wirkung zu konstatieren ist, so ist es stets eine die Empfindlichkeit herabsetzende. Auch Gelatine kann keineswegs als „Sensibilisator“ gelten. Dabei ist stets nur die Entstehung

1) Phot. Korr. 1903, S. 25 u. 174. 1904, S. 66.

des entwicklungsfähigen Bildes in Betracht gezogen. Merkwürdigerweise wird die direkte Schwärzung der Platten am Licht durch die obengenannten chemischen Sensibilisatoren ganz ausserordentlich beschleunigt; die Solarisation aber namentlich durch Natriumnitrit stark herabgedrückt. Eine genügende Erklärung für diese merkwürdigen Erscheinungen kann zurzeit noch nicht gegeben werden. Soviel steht jedenfalls fest, dass die direkte Schwärzung von Trockenplatten am Licht durch diese Sensibilisatoren sehr beschleunigt, die Entstehung des latenten Bildes aber nicht nur nicht unterstützt, sondern durchschnittlich sogar gehemmt wird.

2. Die optischen Sensibilisatoren und die Farbenempfindlichkeit.

Falsche Farbenwirkung in der Photographie. Die schlimmste Unwahrheit der Photographie ist die falsche Wiedergabe der Farben. Die Photographie liefert dieselben nicht in der Abstufung der natürlichen Helligkeit, wie sie das Auge empfindet, sondern oft geradezu umgekehrt. Manche helle Farben, z. B. Chromgelb, Mennige, wirken in der Photographie gar nicht oder nur schwach, sie erscheinen deshalb schwarz; andere dunklere Farben, wie Ultramarinblau, Kobaltblau, wirken dagegen photographisch äusserst kräftig und erscheinen deshalb im Bilde weiss oder doch viel heller als sie wirklich sind.

Die Ursache dieser seit den ersten Zeiten der Photographie bekannten Erscheinung wurde erst allmählig erkannt. Es wurde festgestellt, dass die Wirkung der Pigmente innerhalb gewisser Grenzen[1]) der Wirkung der ihnen im Ton ähnlichen Spektralfarben entspricht, und man nannte infolgedessen die stark brechbaren blauen, violetten und ultravioletten Strahlen chemisch wirksame, die grünen, gelben und roten chemisch unwirksame. Diese Anschauung blieb herrschend bis in die neuere Zeit, obgleich Herschel bereits im Jahre 1842 nachwies, dass gewisse Pflanzenfarbstoffe keineswegs durch das blaue oder violette Licht am stärksten gebleicht werden (s. o.), sondern durch Farbenstrahlen, welche den betreffenden Pflanzenfarben komplementär erscheinen. So bleicht

---

1) Manche hellgelbe Pigmente, welche viel Weiss enthalten, z. B. Ockergelb, ebenso manche sehr dunklen blauen, z. B. Indigo und Berliner Blau, machen eine Ausnahme von dieser Regel, erstere werden in der Photographie hell, letztere meistens dunkel.

[illegible] [illegible]farbstoff am besten im grünen Licht, ver-
[illegible] [illegible]farbstoffe am besten im gelben Licht usw.

[illegible] [illegible] der stark brechbaren Strahlen des Spektrums
[illegible] chemisch wirksame" war daher streng genommen
[illegible] zu erhalten, sie galt nur für diejenigen Substanzen,
[illegible] lichtempfindlich zuerst in den photographischen
[illegible] Verwendung fanden, wie die Silbersalze, Chromate, Ferrid-
[illegible] aber auch für Chlorknallgas.

[illegible], warum diese Stoffe vorzugsweise für die stark
[illegible] Strahlen empfindlich sind, wurde aber erst später erkannt,
[illegible] die Absorption des Lichtes in verschiedenen Medien studierte
[illegible] den Satz aufstellte (s. o.):

Nur diejenigen Strahlen wirken chemisch auf Silber-
[illegible], welche von denselben absorbiert werden (Absorptions-
[illegible] S. 61).

Wenn dieses Gesetz auch unzweifelhaft richtig ist, so darf man
[illegible] nicht vergessen, dass die violetten und blauen Strahlen auf
[illegible] möglichen Körper, gefärbte und ungefärbte, wirken, und dass
[illegible] chemische Wirkung der minder brechbaren Strahlen viel seltener
[illegible] vorkommen scheint.

Mit Rücksicht auf die Forderungen der Praxis, die Licht-
[illegible]empfindlichkeit photographischer Präparate möglichst zu erhöhen,
[illegible] H. W. Vogel dem Studium der Sensibilisatoren speziellere
Aufmerksamkeit. Bei seinen Versuchen über chemische Sensibili-
[illegible] wurde er nun durch spektralanalytische Studien auf die
[illegible] geführt, dass nicht nur die chemischen, sondern auch die
[illegible] Eigenschaften der Sensibilisatoren, d. h. speziell ihre
[illegible] Licht zu absorbieren, in den photographischen Prozessen
[illegible] Rolle spielen dürften.

Historisches über Wirkung von Farbstoffen auf photo-[illegible]graphische Platten. Im Jahre 1873 machte H. W. Vogel photo-
[illegible] Studien über die Wirkung des Sonnenspektrums auf
[illegible] und Jodsilberschichten, und prüfte dabei auch käufliche
[illegible] Bromsilbertrockenplatten, deren Schicht zur Vermeidung
[illegible] genannten Reflexen (Lichthöfen) mit einem unbekannten Farb-
[illegible] gefärbt war.[1]) Diese Platten zeigten bei Aufnahme von
[illegible] Körpern nicht den geringsten Unterschied von gewöhnlichen

[1]) [illegible] Färbungen wurden zum gedachten Zwecke zu damaliger Zeit
[illegible] Kollodiumplatten vielfach angewendet.

photographischen Platten, sie gaben das Blau hell, das Gelb und Rot dunkel wieder.

Ganz anders war das Verhalten derselben im Sonnenspektrum. Während die Empfindlichkeit des Bromsilbers gegen das Sonnenspektrum von Blau nach Grün hin ganz allmählig abnimmt, zeigten die gedachten Platten auch eine Abnahme nach Grün hin, dann aber wieder eine Zunahme im Grün selbst.

Eine Anfrage beim Verfertiger der Platten, ob er von dem Verhalten der Platten im Spektrum etwas wisse, ergab die Antwort, dass ihm davon nicht das mindeste bekannt sei. Vogel kam nun, vom oben entwickelten Gedankengange ausgehend, sofort auf die

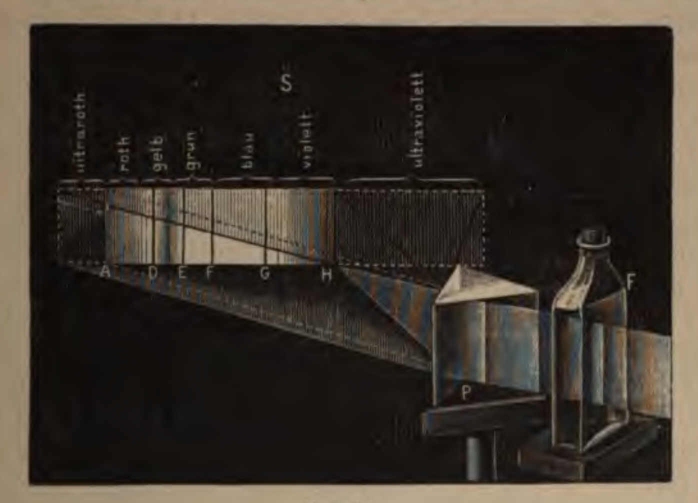


Fig. 14.

Vermutung, dass hier der beigemengte Farbstoff von Einfluss sei und dass die Absorption desselben für grünes Licht eine Rolle spiele. Schaltet man z. B. in den Gang der Sonnenstrahlen, die auf ein Prisma *P* Fig. 14 fallen, ein Fläschchen *F* mit Anilinrotlösung ein, so werden die hellgrünen Strahlen durch die farbige Lösung verschluckt und gleichsam ausgelöscht. Infolgedessen entsteht in dem Spektrum *S* an Stelle des Gelbgrün ein dunkler Streif zwischen den Sonnenlinien *D* und *E*, Absorptionsstreif genannt. Man nennt ein Spektrum mit solchen Absorptionsstreifen ein Absorptionsspektrum. Wenn nun, wie Vogel vermutete, diese Lichtabsorption des Farbstoffs bei dem erwähnten Versuche von Einfluss war, so musste sie verschwinden, wenn man den Farbstoff entfernte. In der Tat zeigte eine Platte, aus welcher er gedachten Farbstoff durch

Alkohol auswusch, jenes abnorme Verhalten im Sonnenspektrum nicht mehr.[1]).

„Ich versuchte nun, ob andere Farbstoffe sich ähnlich verhielten, d. h. Bromsilber für diejenigen Strahlen empfindlich machten, welche sie absorbieren. Ich prüfte zunächst Korallin. Die verdünnte Lösung desselben gibt im Spektroskop, ähnlich wie Anilinrot einen Absorptionsstreif zwischen *D* und *E*, d. h. es verschluckt das gelbe und gelbgrüne Licht; dagegen wird Blau in ziemlich bedeutendem Grade hindurchgelassen. Lässt man daher das Sonnenlicht, ehe es durch das Prisma geht, durch die Korallinlösung gehen, so fehlt in dem Spektrum, welches dann erzeugt wird, das Gelb und Grün. Es erscheint dann ein dunkler Absorptionsstreif an der Stelle, wo sonst Gelb und Grün zu sehen ist."

„Ich löste nun Korallin in Alkohol und setzte davon meinem Bromkollodion zu, so dass es kräftig rot gefärbt war. Mit diesem Kollodion wurden Bromsilbertrockenplatten dargestellt, die deutlich rot gefärbt waren und die, dem Spektrum exponiert, meine Voraussetzung bestätigten, d. h. die Platten zeigten sich empfindlich im Indigo, von da nahm die Empfindlichkeit gegen Hellblau hin ab, wurde bei *F* schwach, nahm dann wieder zu und zeigte sich im Gelb fast ebenso kräftig als im Indigo. So war also ein Mittel gefunden, Bromsilberplatten zu fertigen, die von einer bisher für chemisch unwirksam gehaltenen Farbe, nämlich Gelb, ebenso kräftig affiziert wurden, als von dem Indigo, das bisher für die chemisch am kräftigsten wirkende Spektrumfarbe galt."

„Nach diesem Versuche durfte ich hoffen, dass irgend ein anderer Körper, der das Rot kräftig absorbierte, auch die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Rot erhöhen würde. Solchen Körper fand ich unter den grünen Anilinfarbstoffen. Derselbe absorbierte kräftig die roten Strahlen zwischen den Linien *D* und *C*; die Absorption erstreckte sich bei grösserer Konzentration weiter nach *D* hin, Gelb, Grün und Blau gingen fast ungeschwächt hindurch. Ein mit diesem grün gefärbtes Kollodium erwies sich in der Tat als lichtempfindlich bis ins Rot hinein."

„Die Empfindlichkeit nahm vom Indigo nach Gelb hin ganz all-

---

1) Das nachfolgend Angeführte ist wörtliche Wiedergabe des 1873 in den Photographischen Mitteilungen und den Berichten der d. chem. Gesellschaft publizierten Artikels von H. W. Vogel, welcher den ersten Bericht über die betreffende Entdeckung gibt.

mählich ab, wurde im Orange fast Null, dann nahm sie wieder zu und an derselben Stelle, wo der oben gedachte Absorptionsstreif aufgetreten war, zeigte sich eine kräftige Wirkung im Rot."

Auf Grund obiger Resultate erklärte Vogel im Jahre 1873 (siehe Photogr. Mitteil. IX. Jahrg., S. 236): „Aus diesen Versuchen glaube ich mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass wir imstande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe lichtempfindlich zu machen, bzw. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nötig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe verschluckt, die andern nicht. Die bisher so störende photographische Unwirksamkeit gewisser Farben dürfte dann überwunden sein."

Vogel ging aber noch einen Schritt weiter und suchte das gefundene Prinzip schon damals (1873) praktisch anzuwenden.[1])

„Es wurde ein blaues Band auf gelbem Grunde photographisch aufgenommen. Mit einer gewöhnlichen Jodsilberkollodiumplatte erhielt ich danach ein weisses Band auf schwarzem Grunde. Auf einer Bromsilberkorallinplatte, wo blau und gelb gleich stark wirken, war voraussichtlich nichts zu erhalten. Ich setzte daher vor das Objektiv eine gelbe Glasscheibe, welche das blaue Licht absorbierte und das gelbe ungeschwächt hindurchliess, und jetzt bekam ich in der Tat nach hinreichend langer Exposition ein dunkles Band auf hellem Grunde."

„Die Sache ist aber nicht bloss technisch, sondern auch wissenschaftlich von Interesse. Bisher glaubte man, dass die Haloidsalze des Silbers nur durch die Strahlen chemisch verändert werden, welche sie in merklicher Stärke absorbieren."

„Meine Versuche lehrten, dass in der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die Lichtabsorptionsfähigkeit der empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die Lichtabsorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielen."

Vogel experimentierte um jene Zeit meist mit Trockenplatten, die damals noch lange nicht die Vollkommenheit erreicht hatten wie heutzutage und bemerkte auch alsbald, wie manche Farbstoffe, zu den photographischen Präparaten gemischt, störende Nebenwirkungen durch Zersetzung der Präparate selbst ausübten, und daher erklärte

1) A. a. O. S. 236; Berichte der d. chem. Gesellsch. 1873, S. 1305.

er auch 1873 in seiner ersten a. a. O. über den Gegenstand geschriebenen Abhandlung: „Freilich werden noch viele Untersuchungen nötig sein, um dieses neu entdeckte Gebiet für die praktische Photographie auszunutzen. Das Prinzip aber, mit dessen Hilfe wir endlich das älteste Übel der Photographie, die falsche Wirkung der Farben, überwinden können, ist gefunden und dadurch ein hoffnungsreicher Blick in die Zukunft unserer Kunst eröffnet."

Diese Verheissung fand anfangs wenig Glauben. Namhafte Forscher wie Schultz-Sellack,[1] Monckhoven, Carey Lea, Abney suchten Vogels Resultate als irrtümlich hinzustellen.[2] Im British Journal of Photography, Jahrgang 1874, wurde dessen Entdeckung verhöhnt und lächerlich gemacht.[3] Nur die Berliner Akademie der Wissenschaften erkannte die Bedeutung derselben an und unterstützte Vogel zur Fortführung seiner Untersuchungen mit erheblichen Geldmitteln behufs Beschaffung geeigneter Spektralapparate.

Der Grund der jahrelangen Opposition gegen Vogels Resultate ist zunächst darin zu suchen, dass den wenigsten Leuten der Zusammenhang zwischen chemischer Wirkung und Absorption klar war. Behauptete doch sogar Abney noch im Jahre 1876, dass diejenigen Strahlen am besten auf eine photographische Platte wirkten, welche am besten hindurchgelassen würden! Dazu kam die weit verbreitete Unkenntnis über Absorptionsspektra. Anderseits fehlten die meisten, welche die Vogelschen Versuche wiederholen wollten, indem sie die Schichten viel zu stark färbten und viel zu kurze Zeit belichteten. Endlich aber waren um jene Zeit die disponiblen Farbstoffe so unrein, dass Silberbäder oder Kollodiumemulsion, wie sie damals angewendet wurde, binnen kurzer Zeit verdarben. Insofern erschien die Einführung des Prinzips in die Praxis anfangs geradezu hoffnungslos. Auch bei Vogel kamen damals auf eine gelungene Platte etwa fünf Fehlplatten.

Bei weiteren Arbeiten Vogels stellten sich manche eigentümliche Erscheinungen heraus. Auf den ersten Anblick scheint es, als müsse man durch Vermehrung des Farbenzusatzes zu der photographischen Schicht die Empfindlichkeit derselben für die absorbierten Strahlen beliebig steigern können. Das Experiment ergab aber, dass

1) Berichte der d. chem. Gesellsch. VII, 386.
2) S. Phot. Mitteil. XI, S. 100.
3) Phot. Mitteil. XI, S. 27, 97.

bei manchen Farbstoffen mit steigendem Farbenzusatz die Farbenempfindlichkeit nicht zunimmt, sondern sogar sinkt[1]) und dass es oft minimale Mengen von Farbstoff sind, welche in dieser Hinsicht die günstigste Wirkung ausüben.

Ferner stellte er durch weitere Untersuchungen fest, dass keineswegs alle Farbstoffe die photographischen Präparate für die absorbierten Strahlen empfindlich machen. So machen Indigo, Anilinblau, welche kräftig gelbes Licht absorbieren, photographische Schichten nicht gelbempfindlich. Dagegen übt das gelbrotabsorbierende Cyanin diese Wirkung in ausgezeichneter Weise aus. Als wirksam erwiesen sich ferner zunächst Fuchsin, Naphthalinrot, Aldehydgrün und Methylviolett.

Eine merkwürdige Tatsache, die Vogel schon 1876 beobachtete ist die, dass die erwähnten Farbstoffe auf Kollodiumbromsilber, welches mit Überschuss von Bromsalz präpariert ist, fast unwirksam sind. Wenn man aber die Platten in eine sehr verdünnte Höllensteinlösung, oder in Tannin oder Morphinlösung gebadet hat, so tritt die Wirkung des Farbstoffs deutlich hervor.

Optische Sensibilisatoren. Während die sogenannten chemischen Sensibilisatoren Silberhaloidsalze nur empfindlicher für weisses Licht machen, resp. für die im weissen Licht enthaltenen violetten und blauen Strahlen, bewirken, wie wir schon sahen, gewisse Farbstoffe eine ganz ausserordentliche Steigerung der Empfindlichkeit des Brom- und Chlorsilbers für die minder brechbaren Strahlen. Diese Art der Sensibilisierung gibt sich zunächst in der abweichenden Wirkung des Sonnenspektrums auf das lichtempfindliche Präparat zu erkennen und wurde von H. W. Vogel zum Unterschied von der chemischen als optische Sensibilisierung bezeichnet. Es ist wohl denkbar, dass ein Körper optischer und chemischer Sensibilisator zu gleicher Zeit sein kann, es ist aber ebensowohl denkbar, dass Farbstoffe nicht immer bei Gegenwart eines chemischen Sensibilisators die gewünschte Wirkung zeigen, nämlich dann nicht, wenn der Sensibilisator auf den Farbstoff zersetzend wirkt.

Die Wirkung der Farbstoffe ist nun aber selbst bei demselben Silberhaloidsalz je nach der Natur der Platten ganz ausserordentlich verschieden, am stärksten zeigt sich die Wirkung bei trockenen Bromsilberkollodiumplatten. Sämtliche oben erwähnten Versuche wurden mit trockenem Bromsilberkollodium gemacht. Manche Farbstoffe, wie Methylviolett, Cyanin,

1) Siehe Schirmwirkung.

die auf trockenem Bromsilber ausgezeichnet wirken, zeigen bei nassen (höllensteinfeuchten) Bromsilberschichten keine Wirkung oder nur eine sehr schwache.

Wieder davon verschieden ist die Wirkung auf die modernen Gelatineplatten. In diesen ist das Bromsilber anderer Natur (s. S. 121 u. 187) und dementsprechend auch sein Verhalten ein anderes.

Auch hier ist es auffallend, dass Methylviolett und Fuchsin, welche auf Kollodiumbromsilber ausgezeichnet sensibilisierend wirken, auf Gelatinebromsilber nur eine sehr schwache Wirkung zeigen.

Bei allen diesen optischen Sensibilisatoren zeigte sich die Wirkung in vollkommenster Übereinstimmung mit der oben gegebenen Theorie: d. h. sie machten die photographische Schicht speziell Bromsilber, für diejenigen Strahlen empfindlich, welche sie am stärksten absorbierten. Hierbei beobachtete Vogel aber auch, dass manche Farbstoffe nicht nur die Empfindlichkeit für die von ihnen absorbierten Strahlen vermehren, sondern auch zugleich die Empfindlichkeit für die stärker brechbaren Strahlen vermindern. Sehr auffallend ist dieses beim Fuchsin. Hier ist die Empfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers für Gelb entschieden grösser als die Empfindlichkeit für das sonst am stärksten wirkende Blau, diese wieder erheblich schwächer als die Blauempfindlichkeit ungefärbten Bromsilbers.

Da alle drei Silberhaloidsalze für sich allein schon eine geringe Empfindlichkeit für die schwach brechbaren Strahlen zeigen, so wird genau genommen durch Zusatz von Farbstoffen die Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten nicht eigentlich geweckt, sondern vielmehr nur erhöht. Wie bedeutend diese Erhöhung ist, geht aus einem zehn Jahre später von Vogel angestellten Experiment hervor, bei welchem eine mit Eosin gefärbte Bromsilberplatte eine sechzigmal grössere Gelbempfindlichkeit zeigte, als eine gewöhnliche.

Nun versuchte Vogel auch andere Schichten als Bromsilber zu färben; hierbei ergab namentlich mit Naphthalinrot gefärbtes Chlorsilberkollodium ein überraschendes Resultat. Dasselbe zeigte eine Empfindlichkeit, die fast der des menschlichen Auges entsprach, d. h. sie war am stärksten für gelb, weniger stark für gelbgrün und orange, schwach für blau und rot.

Auffallend war bei dem weiteren Verfolg dieser Versuche, dass manche Farbstoffe, welche auf Bromsilberkollodium günstig wirken, nicht immer dieselbe Wirkung beim Chlorsilberkollodium zeigten.

Das gilt z. B. für Fuchsin. Dasselbe macht Bromsilber ausgezeichnet gelbempfindlich, viel weniger aber das Chlorsilber.

Naphthalinrot wirkt dagegen auf beide Salze gleich günstig. Auch auf Jodsilber wirken gedachte Farbstoffe, aber nicht entfernt in so ausgesprochenem Masse.

Entwicklung der farbenempfindlichen Verfahren. Der erste, der die Richtigkeit der Angaben Vogels durch das Experiment bewies, war Becquerel (Comptes rendus 27. Juillet 1874), er führte zugleich einen noch nicht versuchten Farbstoff ein, der dem Prinzip der Farbenempfindlichkeit (Empfindlichkeitssteigerung für die von ihm absorbierten Strahlen) vollständig entsprach, nämlich Chlorophyll. Dasselbe hat im Gelb und Rot drei Absorptionsstreifen. Entsprechend denselben erhielt B. auch drei photographische Wirkungsstreifen. Weitere Versuche machte Kapitän Waterhouse, Chef der photographischen Abteilung der Surveyors General Office in Calcutta, mit dem Vogel 1875 als Mitglied der englischen, nach den Nicobaren entsendeten Sonnenfinsternis-Expedition zusammentraf und dem er seine Spektrumplatten zeigte.[2]) Die günstigere Sonne des Südens kam Waterhouse zustatten. Vogel selbst versorgte ihn mit geeigneten Farbstoffen.

Die Eosine. W.s Experimente[3]) bestätigen Vogels Angaben in vollstem Umfange; sie führten aber auch zu neuen Tatsachen, die für die Folge von Belang waren; so versuchte Waterhouse das ihm von Vogel übersandte, von Caro erst kurz vorher entdeckte Eosin und erkannte die durch dasselbe bewirkte ausgezeichnete Gelbempfindlichkeit Dieses sowie seine Derivate erwiesen sich nachmals als sehr wichtige optische Sensibilisatoren.

Ein Jahr später versuchten Clayton und Tailfer das von Waterhouse für Kollodium versuchte Eosin auf Gelatineplatten und liessen sich die Anwendung desselben patentieren (in Deutschland wurde das Patent verweigert, da die Anwendung von Eosin in photographischen Schichten bereits bekannt war). Die Platten kamen als sogenannte isochromatische (gleichfarbige) in den Handel.

Nach Claytons Vorgang experimentierte auch Schumann 1883 mit Eosinplatten.[4]) Vogel selbst nahm seine dahin zielenden Versuche wieder Anfang des Jahres 1884 auf und publizierte zunächst im Interesse der Praktiker ein farbenempfindliches Kollodiumverfahren (photographische Mitteil. Maiheft I und II 1884), welches vom Verein zur

1) Poggendorfs Annalen 153, S. 235.
2) S. Berichte der d. chem. Gesellsch. 1875, S. 1636.
3) Phot. Mitteil. XII, S. 196, 247; XIII, S 17.
4) S. phot. Wochenblatt IX, S. 250.

Förderung der Photographie preisgekrönt wurde. Dasselbe wird noch in Gemäldereproduktionsanstalten praktisch ausgeübt.

Da man jedoch in anderen photographischen Branchen farbenempfindliche Trockenplatten wünschte, so wurden auch diese in Deutschland gefertigt. Vogel entdeckte 1884 das Sensibilisierungsvermögen des Chinolinrots (erfunden von Dr. Jacobsen) für Orange, Gelb und Grüngelb und fertigte die mit Chinolinrot und Chinolinblau (Cyanin) gefärbten, bis ins Rot hinein empfindlichen Azalinplatten. Dieselben sind für Spektrumgelb ungefähr doppelt so empfindlich als für Spektrumblau und bedürfen zur Herabdrückung des Blau bei Aufnahmen farbiger Körper noch einer Gelbscheibe.

Eosin- und Erythrosinsilberplatten. 1884 erkannte Vogel das Eosinsilber als den wichtigsten optischen und zugleich chemischen Sensibilisator und publizierte das erste Verfahren zur Herstellung von Eosinsilbertrockenplatten (photograph. Mitteil. XXI, S. 51).

Diese Beobachtung war insofern von grossem Belang, als es dadurch gelang, Eosinsilbergelatineplatten herzustellen, die für Gelb erheblich (acht- bis zehnmal) empfindlicher waren als für Blau, indem das Eosinsilber die Empfindlichkeit für letzteres viel stärker herabdrückt als gewöhnliches Eosin.

Bei den Azalin-Trockenplatten wirkte das Blau noch so stark, dass zur Abschwächung desselben eine gelbe Scheibe vor oder hinter das Objektiv gestellt werden musste. Dieses ist bei Eosinsilberplatten für Landschaftsaufnahmen unnötig; nur für das grellere Blau der Ölgemälde empfiehlt sich noch eine schwache gelbe Scheibe.

1884 im April wies Eder nach, dass das Erythrosin (Eosin Blaustich = Tetrajodfluoresceïn) optisch besser sensibilisiert als Eosin Gelbstich (Tetrabromfluoresceïn). Am 14. Mai publizierte Vogel dieselbe Beobachtung. (Berichte d. d. chem. Ges. XVII, S. 1202.) Dies führte ihn später dahin, Eosinsilber Gelbstich mit Eosinsilber Blaustich (Erythrosinsilber) zu vertauschen. Aufnahmen des Spektrums zeigen, dass bei solchen Erythrosinsilberplatten Gelb bei fünf Sekunden intensiver wird als Blau bei 30 Sekunden, während bei gewöhnlichen Jod-Eosinplatten die Empfindlichkeit für Gelb höchstens doppelt so gross ist, wie für Blau.

Eders Resultate. Gleichzeitig unternahm Eder eine belangreiche Untersuchung über optische Sensibilisatoren, entdeckte eine grosse Zahl neuer und bewies die Richtigkeit des optischen Sensibilisationsprinzips von Vogel. Eder[1]) kam zu folgenden wichtigen Resultaten:

1) Berichte der Wiener Akademie 1885, S. 1369.

1. Weder das Absorptionsspektrum der alkoholischen, noch das der wässrigen Lösung des Farbstoffes oder das der trockenen gefärbten Gelatineschicht fällt mit der Lage des photographischen Sensibilisierungsmaximums auf gefärbter Bromsilbergelatine zusammen.

2. Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Rot zu, als das Absorptionsmaximum irgend einer der untersuchten Lösungen.

3. Die Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes (in Gelatine) und des Sensibilisierungsmaximums auf gefärbtem Bromsilber im Spektrum differiert im Mittel ziemlich regelmässig um 30 Milliontel Millimeter Wellenlänge. D. h.: Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber an der durch den Farbstoff sensibilisierten Stelle photographisch am meisten zersetzen, besitzen im Mittel eine um 30 Milliontel Millimeter grössere Wellenlänge als jene, welche von der gefärbten Gelatine (ohne Bromsilber) absorbiert werden.

4. Das Absorptionsspektrums von mit Eosin gefärbten Bromsilber und das Maximum der photographischen sensibilisierenden Wirkung von Eosin auf Bromsilber decken sich völlig; d. h.: jene Lichtstrahlen, welche vom eosinhaltigen Bromsilber absorbiert werden, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das gefärbte Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt.

Es kommt also für die Sensibilisierung mittels eines Farbstoffs nicht das Absorptionsspektrum des Farbstoffs selbst, sondern das Spektrum des durch den Farbstoff g e f ä r b t e n B r o m s i l b e r s in Betracht.

E d e r entdeckte im Naphtholblau einen ausgezeichneten Sensibilisator und sagt darüber loc cit:

„Das mit Naphtholblau oder Neutralblau gefärbte Bromsilber (in Form von Bromsilbergelatineplatten) besitzt von allen bis jetzt bekannten photographischen Präparaten die grösste qualitative Empfindlichkeit für Licht von verschiedener Wellenlänge; die Lichtempfindlichkeit erstreckt sich von 360 bis 760 $\mu\mu$ Wellenlänge ohne Unterbrechung. Diese von mir entdeckte Art der Sensibilisierung des Bromsilbers ist am geeignetsten zur Photographie der weniger brechbaren Lichtstrahlen (vom äussersten Rot angefangen); eignet sich jedoch auch sehr gut zur Photographie am blauen Ende des Specktrums, sowie von Ultraviolett.

Diesem Körper kommt also eine qualitative Lichtempfindlichkeit zu, welche nicht nur die Farbenempfindlichkeit der Netzhaut des

menschlichen Auges in sich schliesst, sondern auch noch das Ultraviolett umfasst.

Ein Teil der von mir entdeckten Sensibilisatoren dürften entweder für sich allein oder mit Eosin usw. gemischt für die „orthochromatische Photographie" verwendbar sein, wofür in der vorliegenden Abhandlung die nötigen Anhaltspunkte gegeben sind.

Im allgemeinen wird also durch die vorliegenden Untersuchungen, die vom Prof. Vogel aufgestellte Absorptionstheorie unter Berücksichtigung meiner Ergänzungen als vollständig richtig erwiesen."

Durch die Arbeiten von Eder, Valenta, von Hübl, Eberhard, Hinterberger, Ruh u. a. wurden nach und nach eine grosse Menge von optischen Sensibilisatoren bekannt, die chemisch allen möglichen Klassen von organischen Farbstoffen angehören. Wir sahen schon oben, dass alle sensibilisierenden Farbstoffe das Bromsilberkorn anfärben, dass aber lange nicht alle Farbstoffe, die das Bromsilber anfärben, Sensibilisatoren sind. Interessante Beiträge zur Chemie der optischen Sensibilisatoren lieferte K. Kieser in seiner Inauguraldissertation[1]) (Freiburg i. B. 1904). Kieser bestätigte, dass der Eintritt der Anfärbung eines Silberhaloides nicht notwendigerweise die Sensibilisation zur Folge habe. Es gibt eine Menge von Farbstoffen, die Bromsilber kräftig anfärben, aber absolut nicht sensibilisieren. Das Jodsilber nimmt meistens leicht den Farbstoff an, wird aber bei Abwesenheit von löslichen Silbersalzen überhaupt nicht sensibilisiert. Auch die Lichtunechtheit oder die Fluoreszenz der Farbstoffe hat an und für sich nichts mit dem Sensibilisierungsvermögen zu tun, wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass viele der besten Sensibilisatoren äusserst lichtunecht sind. Die Wirkungsweise der sensibilisierenden Farbstoffe ist keineswegs völlig klar. Abney sprach die Ansicht aus, dass bei der Belichtung einer gefärbten Bromsilberplatte zunächst der (lichtunechte) Farbstoff selbst chemisch verändert werde und dass dann die Zersetzungsprodukte auf das Bromsilber reduzirend wirken. Diese Theorie wurde jedoch von Vogel, Bothamley und Eder widerlegt.[2]) Vogel stellte zuerst die Theorie auf, dass die Sensibilisationswirkung eine Folge von gesteigerter Molekularvibration sei; diese Theorie wurde später von Eder weiter ausgebaut.

Lange Zeit wurden von den Forschern auf dem Sensibilisatorengebiete nur diejenigen Farbstoffe geprüft, die zu färberischen Zwecken

1) S. auch Eders Jahrb. 1905, 334.
2) Eders Jahrb. 1896, 166.

von den chemischen Fabriken in den Handel gebracht wurden. Eine Unsumme von Arbeit steckt in diesen Versuchen, deren Resultate für die Praxis im allgemeinen nicht besonders wertvoll sind. Zwar fand man eine grosse Menge brauchbarer Sensibilisatoren, die für bestimmte Zwecke gute Dienste leisteten, aber das fortwährende Auftauchen neuer Sensibilisierungsvorschriften beweist zur Genüge, dass Sensibilisatoren, die allen Anforderungen der Praxis und namentlich der Dreifarbenphotographie genügen, doch nicht gefunden wurden. Miethe war wohl der erste, der auch Farbstoffe, die nicht im Handel vorkommen, einer genaueren Prüfung unterzog; er fand, dass das von Spalteholz im Jahre 1883 zuerst hergestellte Chinaldinchinolinäthylcyaninjodid,[1]) das auch in Beilsteins Handbuch der Chemie beschrieben ist, ausgezeichnete sensibilisierende Eigenschaften zeigt und führte diesen Farbstoff unter dem Namen „Äthylrot“ in die photographische Praxis ein. Das Äthylrot sensibilisiert Trockenplatten sehr kräftig für Grün, Gelb und Orange bis etwa $D^1/_2C$. Da das Sensibilisierungsvermögen für das eigentliche Rot bei diesem Farbstoff sehr zu wünschen übrig lässt, stellten die Höchster Farbwerke eine grosse Anzahl neuer Farbstoffe aus der Reihe der Cyanine bzw. Jsocyanine her, von denen einige als ausgezeichnete Sensibilisatoren schnell Eingang in die Praxis fanden.[2]) Es wurden so in schneller Folge das Orthochrom, Pinaverdol, Pinachrom, Pinacyanol und Dicyanin gefunden, Sensibilisatoren, die nach dem Urteile von Hübls[3]) bald alle anderen Sensibilisatoren in der photographischen Praxis verdrängen werden. Das bald darauf von den Elberfelder Farbenfabriken in den Handel gebrachte Homokol besteht aus einer Mischung von Isochinolinrot und einem Isocyanin. Es zeigte sich bei unseren Versuchen in der Isocyaninreihe, dass das Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe, wie es vorauszusehen war, in demselben Masse wie das Absorptionsspektrum weiter nach dem Rot zu rückt, dass also die blauesten Isocyanine (Pinachrom und Pinacyanol[4]) am besten für Rot sensibilisieren. Mit dem Fortschreiten des Sensibilisierungbandes nach Rot tritt das bei allen bisher geprüften Farbstoffen sichtbare Minimum in der Nähe der F-Linie deutlicher auf. Bei dem Pinacyanol, das eine ausgesprochen blauviolette Nuance zeigt, und namentlich beim Dicyanin, dessen alkoholische

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 16, 1851.
2) Siehe E. König. Eders Jahrb. 1903, S. 306. Phot. Korr. 1904, S. 108.
3) Eders Jahrb. 1905, S. 183.
4) Pinacyanol ist kein eigentliches Iso-Cyanin; näheres siehe II. Teil.

Lösung grünlichblau gefärbt ist, ist das Sensibilisierungsvermögen für Grün fast ganz verloren gegangen: man erhält bei Spektralaufnahmen ein tiefes Minimum zwischen *E* und *F*. Dafür sensibilisieren die beiden zuletzt genannten Farbstoffe ausgezeichnet für Rot: die Empfindlichkeit der Pinacyanolplatte reicht bis etwas über *B* (λ 687), die der Dicyaninplatte bis *a*[1]) (λ 718). Das Pinacyanol wird von v. Hübl für den besten zurzeit bekannten Sensibilisator erklärt. (Phot. Korr. 1906. Aprilheft.)

Genaue Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen verschiedener Cyanine veröffentlichte Valenta. (Phot. Korr. 1903. S. 359).

Die Herstellung panchromatischer Platten, deren Wirkung sich vom Rot (mindestens von *B*) bis zum Violett erstreckt, macht ziemlich grosse Schwierigkeiten. Mischt man z. B. Äthylrot und Pinacyanol, so beeinträchtigt letzterer Farbstoff die Grünsensibilisierung des Äthylrots sehr stark, und ähnlich geht es mit anderen Mischungen. Man muss dann bei praktischen Aufnahmen hinter stark gefärbten Filtern belichten, die die Expositionszeit sehr verlängern. Bei Spektralaufnahmen wirken Farbstoffmischungen im allgemeinen günstiger, so dass es nicht schwer hält, ein „glattes" Sensibilisierungsband zu erzielen. Der Praktiker möge sich jedoch hüten, diesen Spektrogrammen grossen Wert beizulegen. Für die Praxis gibt es nur ein sicheres Mittel zur Prüfung farbenempfindlicher Platten, Aufnahmen einer Farbentafel mit oder ohne Einschaltung von Lichtfiltern.

Lichtfilter. Da fast alle farbenempfindlichen Gelatineplatten die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers noch zu stark hervortreten lassen, ist es nötig, die blauen und violetten Strahlen durch Einschaltung eines Gelbfilters zu dämpfen, um den minder brechbaren Strahlen Zeit zu lassen, genügend auf die Platte zu wirken. Ein solches Filter bezeichnet man als Kompensationsfilter. Unter Kontrastfiltern versteht man Lichtfilter, die dazu dienen sollen, bestimmte Farben eines zu photographierenden Gegenstandes herauszuheben; diese Filter sind am besten komplementär zu der hervorzuhebenden Farbe. Solche Filter werden wir bei der Besprechung der Farbenphotographie kennen lernen.

Orthochromatische Platten. Farbenempfindliche Gelatineplatten können entweder durch Zusatz von Farbstoff zur Emulsion oder durch Baden fertiger Platten in Farbstofflösungen hergestellt werden. Badeplatten übertreffen die in

1) v. Hübl. Atelier des Phot. 1906, Heft 1 u. 2.

der Emulsion gefärbten ausserordentlich an Empfindlichkeit für die minder brechbaren Strahlen. Warum, wissen wir nicht; mit dem Ammoniakgehalt des Farbbades, wie manche annehmen, hat diese Erscheinung jedenfalls nichts zu tun; zahlreiche Versuche des Verfassers führten bisher zu keiner plausiblen Erklärung.

Die Menge der zur Verwendung kommenden Farbstoffe ist äusserst gering. Bei Gelatineemulsion erzielt man die günstigste Sensibilisierung, wenn man auf 1 Liter etwa 0,006 *g* eines Cyaninfarbstoffs hinzugefügt. Bei der Herstellung von Badeplatten verwendet man (bei Cyaninen und Isocyaninen) Lösungen von 1 *g* Farbstoff in etwa 50 Litern Wasser, (d. i. 1 : 50 000).

Der optischen Sensibilisierung sind die feinkörnigen, weniger empfindlichen Bromsilberemulsionen leichter zugänglich als die grobkörnigen hochempfindlichen. So fand Verfasser, dass die im Handel als „ultra rapid“ bezeichneten Trockenplatten, die für weisses Licht mehr als doppelt so empfindlich waren als gewöhnliche Platten, nach der Sensibilisierung mit Pinachrom den letzteren (sensibilisierten) an Empfindlichkeit für die minder brechbaren Strahlen nicht einmal gleichkamen. Die Gesamtempfindlichkeit der Platten gegen weisses Licht war durch das Sensibilisieren nicht verändert. Die Angaben verschiedener Autoren, dass manche Farbstoffe die Gesamtempfindlichkeit der Platten stark herabdrücken sollen, konnte Verfasser meist nicht bestätigt finden. Selbst beim Cyanin, das die Empfindlichkeit auf $^1/_{10}$ herabsetzen soll, beobachtete Verfasser nichts derartiges. Möglicherweise sind an diesen Erscheinungen Verunreinigungen der Farbstoffe schuld.

Ganz besonders leicht ist das Bromsilberkollodium zu sensibilisieren. Manche Farbstoffe, die Bromsilberkollodium vorzüglich sensibilisieren, wie Äthylviolett, Fuchsin, Eosin und Dicyanin sind für Bromsilbergelatine gar nicht oder nur mässig geeignet. Dicyanin, das hochempfindlichen Trockenplatten zwar eine weit ins Rot reichende, aber keine sehr kräftige Sensibilisierung verleiht, wirkt auf Bromsilberkollodiumemulsion so mächtig, dass bei Aufnahmen einer Farbentafel ohne Filter Zinnober heller als Ultramarin erscheint.[1]) Der Grund, warum Bromsilberkollodium sich soviel leichter sensibilisieren lässt als Bromsilbergelatine, darf nicht, wie man es früher gern tat, in einem prinzipiell verschiedenen Verhalten der beiden Bromsilbermodifikationen gesucht werden, denn feinkörnige oder gar „kornlose“ Bromsilbergelatineemulsionen sind in ebenso

1) v. Hübl, Atelier d. Photogr. 1906, Heft 2.

hohem Grade wie Kollodiumemulsion der Sensibilisierung zugänglich (siehe Lüppo-Cramer, wissenschaftliche Arbeiten, S. 69).

Emulgiertes Chlorsilber wird durch die für Bromsilber brauchbaren Farbstoffe meist kräftig sensibilisiert. A. von Hübl fand, dass eine Bromsilberkollodiumemulsion sich besser mit Cyanin sensibilisieren lässt, wenn sie etwas Chlorsilber enthält.

Jodsilber läst sich nur in geringem Masse optisch sensibilisieren; Bromsilberplatten, die relativ viel Jodsilber enthalten, sind für die Sensibilisierung deswegen wenig geeignet.

Queksilberjodidgelatineplatten konnte Lüppo-Cramer weder mit Cyanin noch mit Erythrosin optisch sensibilisieren.[1])

Wir warnten schon oben davor, den Spektrogrammen sensibilisierter Platten zu grossen Wert beizulegen. In der Tat geben oft Farbstoffe, die bei der Prüfung im Spektrographen sehr gleichartig wirken, bei praktischen Aufnahmen ausserordentlich abweichende Resultate. So sind die Spektrogramme von Isochinolinrot- und Äthylrotplatten fast völlig gleich; — bei Aufnahmen in der Camera ohne oder mit Lichtfilter erweist sich jedoch das Äthylrot als weitaus überlegen. Im Spektrogramm ist die Wirkung des Äthylrots im Grün viel besser als die des Pinachroms; — bei Cameraaufnahmen zeigen sich beide Farbstoffe in bezug auf die Grünempfindlichkeit völlig gleichwertig. Wollschwarz, Nigrosin, Formylviolett geben im Spektrogramm ebenso ausgezeichnete Wirkung im Rot wie manche Cyanine — in der Tat sind diese Farbstoffe jedoch den Cyaninen praktisch nicht annähernd gleichwertig, da die Empfindlichkeit der Platten im Rot sehr zu wünschen übrig lässt. Fassen wir die wichtigsten Sensibilisatoren, die von verschiedenen Forschern empfohlen wurden und im zweiten Teil dieses Werkes eingehender zu beschreiben sind, zusammen, so ergibt sich etwa folgendes:

Die Azofarbstoffe liefern eine grosse Anzahl von Sensibilisatoren, z. B. Benzonitrolbraun, Plutoschwarz, Wollschwarz 4 *B*, Karbidschwarz *BO*, Glyzinrot. Keiner dieser Farbstoffe ist von grosser praktischer Bedeutung. Von den Indulinen ist namentlich das Nigrosin als Rotsensibilisator bemerkenswert.

Alizarinblau und namentlich Alizarinblau-Bisulfit wurden von Eberhard als Rotsensibilisatoren empfohlen.

Akridingelb, Akridinorange und Chrysanilin (Phosphin) sind basische Farbstoffe, die für Sensibilisierung im Grün gute Dienste leisten.

---

1) Z. f. wiss. Phot. I, S. 50.

Von den Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen auch das bereits früher erwähnte Äthylviolett gehört, ist die Klasse der Phthaleïne für die orthochromatische Photographie sehr wichtig geworden. Hierher gehören das Eosin (Tetrabromfluoresceïn), das Erythrosin (Tetrajodfluoresceïn), Rose bengale (Tetrajoddichlorfluoresceïn), das von Eder und Valenta für Kollodiumemulsion empfohlene Monobromfluoresceïn, Dibrom- und Dijodfluoresceïn. Auch das Fluoresceïn selbst besitzt sensibilisierende Eigenschaften. Die in diese Gruppe gehörenden Rhodamine sind für die Photographie weniger wichtig. Die grösste Bedeutung für den Bromsilbergelatineprozess hat das Erythrosin erlangt, das von Eder zuerst empfohlen wurde (s. o.). Kein Phtaleïn kommt als Sensibilisator dem Erythrosin gleich, das heutzutage wohl ausschliesslich zur Herstellung der sogenannten orthochromatischen, d. h. grüngelbempfindlichen Platten benutzt wird.

Nur einige Isocyanine besitzen ähnliche und zum Teil etwas bessere sensibilisierende Wirkung im Grün und Gelb als das Erythrosin; trotzdem werden diese Farbstoffe das Erythrosin schwerlich aus der photographischen Praxis verdrängen, schon weil das Verarbeiten der nur gelbgrünempfindlichen Erythrosinplatten ohne Gefahr bei dunkelrotem Licht geschehen kann.

Die wichtigsten Sensibilisatoren der Isocyaningruppe haben wir bereits oben erwähnt: Äthylrot, Pinaverdol, Orthochrom, Pinachrom, Homokol und einige von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation aus Naphthochinaldinen erhaltene ähnliche Farbstoffe.

Das Cyanin κατ' ἐξοχὴν, das Lepidinchinolincyanin, ist seit langer Zeit (s. o.) als ausgezeichneter Rotsensibilisator bekannt; leider ist es schwierig, mit diesem Farbstoff zu arbeiten, da er gern unsaubere oder schleirige Platten liefert. Die Rotempfindlichkeit der Cyaninplatten wird von den Isocyaninplatten nicht erreicht. Besser als Cyanin wirkt aber für Trockenplatten das Pinacyanol, für Kollodiumplatten das Dicyanin. Beide Farbstoffe sensibilisieren weiter ins Rot hinein als das alte Cyanin und liefern haltbare und völlig schleierfrei arbeitende Platten.

Schliesslich sei noch das Isochinolinrot erwähnt, das Vogel in Verbindung mit Cyanin verwandte (s. o. Azalin). Dieser Farbstoff sensibilisiert zwar nicht sehr kräftig, liefert aber ausserordentlich klar arbeitende Platten und ist deshalb mitunter als Zusatz zu leicht Schleier verursachenden Farbbädern nützlich.

Dreifarbenphotographie. Die von Vogel entdeckte optische Sensibilisierung wurde nicht nur für die farbentonrichtige (ortho-

chromatische) Photographie, sondern auch für die Dreifarbenphotographie von der allergrössten Bedeutung. Vor der Entdeckung der Sensibilisatoren war die Farbenphotographie eine Unmöglichkeit.

Der erste, welcher den Gedanken der Farbenwiedergabe mittels Anwendung von drei farbigen Lichtfiltern fasste und auch publizierte, war der berühmte englische Physiker J. Clerk Maxwell, und zwar gelegentlich eines Vortrages: „über die Theorie der drei Grundfarben“ in der Royal Institution in London am 17. Mai 1861. Er besprach die Youngsche Theorie der sogenannten drei Grundfarben, welche in ihrer Mischung alle Farben des Spektrums gaben. Unter anderen machte Maxwell folgenden Versuch der Projektion von teils zeichnerisch, teils photographisch hergestellten Diapositiven hinter roten, grünen und blauen Lichtfiltern: drei photographische Bilder eines gefärbten Gegenstandes, welche durch drei gefärbte Lösungen aufgenommen waren, wurden in die Camera gebracht und gaben Bilder, welche die roten, grünen und blauen Teile abgesondert darstellen, sowie sie durch jede der Youngschen Nervenreihen abgesondert gesehen wurden. Wenn diese übereinander gelegt wurden, sah man ein gefärbtes Bild, welches, wenn die roten und grünen Bilder ebenso vollständig photographiert worden wären als die blauen, ein getreu gefärbtes Bild des Originals gewesen wäre. „Durch Auffindung photographischer Stoffe, welche für die wenig brechbaren Strahlen empfindlich wären, fügte Maxwell hinzu, würde durch die Darstellung der Farben der Gegenstand bedeutend verbessert werden.“ (Eder, Geschichte der Photogr. S. 428.)

So konnte die Dreifarbenphotographie vorläufig keine weiteren Fortschritte machen, obgleich sich bald nach Maxwell auch andere Forscher mit diesem Problem befassten, die alle mit ihren Ideen der tatsächlichen Entwicklung der Photographie weit vorauseilten. Unter diesen sind namentlich die Franzosen Ducos du Hauron und Ch. Cros zu nennen. Nach der Entdeckung der optischen Sensibilisatoren setzten die genannten Experimentatoren ihre Versuche mit besserem Erfolge fort; sie beschränkten sich nicht auf die reine Farbenphotographie, sondern suchten das Verfahren für die photographischen Reproduktionsverfahren nutzbar zu machen.

Schon im Jahre 1865 hatte Baron Ransonnet in Österreich die Idee geäussert, farbige Photolithographien herzustellen. Er wollte drei Aufnahmen nach demselben farbigen Gegenstande fertigen, eine durch ein rotes, eine zweite durch ein blaues, eine dritte durch ein gelbes Glas, die er nach photographischer Manier auf Stein zu

kopieren gedachte. Das Resultat würden dann drei abdruckbare Steine sein, wo bei dem ersten nur die roten, bei dem zweiten nur die gelben, bei dem dritten nur die blauen Strahlen gewirkt haben sollten und die dann mit zweckmässig gewählten Farben nach Art des Farbendrucks auf dasselbe Blatt übereinander gedruckt Photographien in Naturfarbe liefern sollten. Dasselbe Prinzip stellten 1869 Cros und Ducos du Hauron in Paris auf. Ihnen folgte Albert sen., Hofphotograph in München, der den Lichtdruck in das Verfahren einführte und 1876 sehr interessante Leistungen damit erzielte.

Die Aufgabe dieses Verfahrens wich aber von der Aufgabe, Photographien farbiger Gegenstände in den richtigen Tonwerten in Schwarz aufzunehmen, prinzipiell ab. Bei dem gedachten photographischen Buntdruckverfahren verlangt man eigentlich drei negative Platten, eine, in welcher alle Töne gewirkt haben ausser Rot, diese liefert die Lichtdruckplatte für Rot, eine zweite, in welcher alle Töne gewirkt haben ausser Blau, diese liefert die Lichtdruckplatte für Blau, und endlich eine, in welcher alle Töne gewirkt haben ausser Gelb, diese liefert die Lichtdruckplatte für Gelb.[1])

Gewisse Töne mussten also hier von der Wirkung ausgeschlossen werden, während bei Aufnahmen farbiger Körper jeder Ton seinem Helligkeitswert entsprechend wirken sollte.

Ducos du Hauron und Albert scheiterten schliesslich in ihren Bemühungen wesentlich daran, dass die Wahl der Farben zum Drucken der drei Platten im Belieben des Druckers stand und dass jene, je nach dessen individueller Anschauung mehr oder weniger erheblich von der Farbe der Natur abwichen und jedenfalls nur ausnahmsweise mit der Farbe stimmten, die, durch die farbigen Gläser ausgeschlossen, nicht auf die empfindliche Platte gewirkt hatte. Ferner konnte durch Eosin, welches Rot nicht absorbiert, keine genügende Rotempfindlichkeit erzielt werden.

Manche der Bilder (Aufnahme von Kretonen) wichen so stark von dem Original ab, dass keine einzige der Originalfarben in der Kopie wiederzuerkennen war. Das Aufsehen, welches diese photographischen Buntdruckverfahren anfangs erregten, schwand bald; aber sie hatten das Gute, dass man über die Behandlung mit Pigmenten versetzter photographischen Schichten neue praktische Regeln gewonnen hatte.

---

1) Das Prinzip wird sofort verständlich, wenn man an die gewöhnliche schwarze Photographie denkt. Diese verlangt ein Negativ, in welchem alle Töne gewirkt haben ausser Schwarz, und solches Negativ liefert in Schwarz kopiert ein richtiges positives Bild.

Ducos du Hauron publizierte seine Erfahrungen.[1] Diejenigen Alberts kamen nicht in die Öffentlichkeit, sondern gingen auf seinen Sohn Dr. E. Albert über (Photogr. Korresp. 1884, S. 184).

Die photographische Welt verhielt sich im allgemeinen diesen Versuchen gegenüber noch immer reserviert. Unter solchen Umständen fanden auch die Experimente von Ives in Philadelphia, der Bromsilberkollodiumplatten mit alkoholischen Chlorophylllösungen übergoss, dadurch ihre Rotempfindlichkeit weckte und damit farbige Bilder durch gelbes Glas aufnahm, keine Beachtung.

Welch ausserordentliche Bedeutung inzwischen die Dreifarbenphotographie für die Reproduktionstechnik erlangt hat, werden wir später bei Besprechung der Reproduktionsverfahren sehen.

Die eigentliche Dreifarbenphotographie, d. h. die rein photographische Herstellung farbiger Kopien nach den Dreifarbennegativen kann zurzeit noch keinen Anspruch auf Bedeutung machen, obwohl auch auf diesem Gebiete in letzter Zeit sehr befriedigende Resultate erzielt wurden. Die mannigfachen neuerdings vorgeschlagenen Kopiermethoden, unter denen wir die Methode der N. P. G. mittels Pigmentfolien und die Pinatypie[2]) der Höchster Farbwerke hervorheben möchten, sind nur relativ einfach und für den Durchschnittsphotographen immer noch zu umständlich. Das Negativverfahren bietet dagegen keine Schwierigkeiten mehr, seitdem gute Vorschriften für Herstellung von Filtern bekannt gegeben und ausgezeichnete Sensibilisatoren entdeckt wurden. In jüngster Zeit beschäftigte sich Professor Miethe eifrig mit der Dreifarbenphotographie, er führte das Äthylrot (s. S. 185) als Sensibilisator ein und legte grossen Wert darauf, alle drei Teilaufnahmen auf einer einzigen panchromatischen Plattensorte herzustellen. Wir sahen schon oben, dass das Äthylrot strengeren Anforderungen sehr wenig entspricht und dass als bester Sensibilisator für panchromatische Platten das Pinachrom anzusehen ist. Da auch dieser Farbstoff noch in bezug auf Rotsensibilisierung zu wünschen übrig lässt, gute Rotsensibilisatoren aber nicht für Grün zu benutzen sind und auch Mischungen derselben mit Grünsensibilisatoren zu keinen günstigen Resultaten führen, empfahl E. König im Gegensatz zu Miethe, wieder zur Verwendung verschieden sensibilisierter Platten für die drei Teilaufnahmen zurück-

1) Traité pratique de photographie des Couleurs par Ducos du Hauron frères, Paris 1878. Gauthier Villars.

2) Erfunden von dem Franzosen Léon Didier.

zukehren.[1]) Siehe dagegen Phot. Korr. 1906, S. 100 wo von Hübl das Pinacyanol auch für die Grünfilteraufnahme empfiehlt.

Bei Verwendung von Äthylrot, Pinaverdol, Orthochrom oder Pinachrom als Grünsensibilisator, von Pinacyanol als Rotsensibilisator werden so die bestmöglichen Resultate erzielt. Miethe gebührt das Verdienst, die Dreifarbenphotographie populär gemacht zu haben. Er liess seine teilweise ausgezeichneten Aufnahmen mittels eines verbesserten dreiteiligen Projektionsapparates, wie ihn Jves zuerst angegeben hatte, in der „Urania" in Berlin und an anderen Orten vorführen und sorgte dafür, das mittels Autotypie vervielfältigte Dreifarbennaturaufnahmen in Form illustrierter Postkarten dem grossen Publikum zu billigen Preisen zugänglich gemacht wurden.

Lippmanns Farbenphotographie. Direkte und beständige Photochromien (d. h. farbige Lichtbilder) erzeugte zuerst Professor Gabriel Lippmann im Jahre 1891. Nach Lippmann wird eine mit panchromatischer kornloser Eiweiss- oder Gelatinebromsilberemulsion überzogene Glasplatte in einer besonders konstruierten Kassette mit Quecksilber hintergossen, so dass dasselbe mit der Schichtseite in innige Berührung kommt. Belichtet man nun die Platte von der Glasseite her in der Camera, so bilden die auffallenden Strahlen mit den vom Quecksilber reflektierten innerhalb der Schicht stehende Lichtwellen; beim Entwickeln bilden sich entsprechende feine Silberlamellen, die im schräg auffallenden Licht betrachtet, durch Interferenz wieder die betreffenden Farben erzeugen. Ausser Lippmann beschäftigten sich die Gebrüder Lumière, Valenta, Neuhauss und Lüppo-Cramer[2]) erfolgreich mit dem Lippmannschen Verfahren, das, so interessant es vom wissenschaftlichen Standpunkte aus ist, für die Praxis doch noch keine Bedeutung erlangt hat. In neuester Zeit suchte Hans Lehmann durch Anwendung eines Kompensationsfilters gewisse Fehler der Lippmannschen Photochromien zu beseitigen.[3])

Silbergehalt und Haltbarkeit bei Silberbildern.

Der Gehalt an Silber bei Silberbildern ist, je nachdem sie negativ oder positiv sind, je nachdem sie entwickelt oder direkt kopiert sind, sehr verschieden.

1) Siehe E. König, Die Farbenphotographie. II. Aufl. bei G. Schmidt, Berlin. Ferner Phot. Mitt. 1905, 325 und 337.

2) Eders Jahrb. 1894, S. 450. Phot. Korr. 1892, S. 435. Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten, Halle 1902, S. 68.

3) Zeitschr. f. wissensch. Phot. 3, 165.

Bei entwickelten Bildern ist er jedenfalls im Durchschnitt grösser als bei direkt kopierten.

Eder fand in mit Eisenoxalat entwickelten Gelatinenegativen per 100 *qcm*

bei einem normalen Bilde . . . . 0,012—0,02 *g*
bei einem sehr dichten Bilde . . . . 0,022—0,028 „
bei Pyrogallusentwicklern und normalem Bilde . 0,008—0,010 „

Letztere Angabe beweist, dass Pyrogallusnegative dichter erscheinen als mit Oxalat entwickelte. Bei einem (nicht verstärkten) Kollodnegativ fand Eder bei Pryoentwicklung:

pro 100 *qcm* . . . . 0,0032 *g* Silber.

In positiven, fixierten Albuminpapierkopien (nicht getont) fand Davanne pro Bogen 44×57 *cm* (=2508 *qcm*) nur 0,075, d. h. pro 100 *qcm* 0,003 *g* metallisches Silber, bei getonten Bildern $^3/_4$ bis $^4/_5$ soviel neben $^1/_4$ bis $^1/_5$ Gold. Der Wert des Silbers in einer Photographie von Visitenkartenformat ist daher etwa $^1/_{100}$ Pfg.

Der äusserst geringe Silbergehalt ist ein Beweis für die erstaunliche färbende Kraft, welche das feinzerteilte Silber hat; sie ist aber auch die Ursache der geringen Haltbarkeit der Silberbilder. Die geringste Menge schwefelausscheidender Substanz (z. B. Fixiernatron) ist hinreichend, das Silberbild durch Bildung von Schwefelsilber zum Vergilben zu bringen. Daher die Notwendigkeit sorgfältigen Auswaschens des Fixiernatrons. Ein Übelstand ist, dass selbst bei vollständiger Entfernung desselben die Haltbarkeit nicht garantiert ist. Der Einfluss schwefelhaltiger Dünste, ja selbst der Feuchtigkeit (die auf das schwefelhaltige Eiweiss wirkt und Pilzbildung unter Schwefelausscheidung veranlasst) kann ein Silberbild auf Albuminpapier teilweise zerstören.

Nach E. Vogel jun. verschwanden in Chlorgas angefeuchtete Albumin- und Eastman- (entwickeltes Bromsilber) Bilder fast momentan, indem das metallische Silber in weisses Chlorsilber umgewandelt wurde. Trocken hielten sie sich gegen 10 Minuten, wobei zuerst das Albuminbild verschwand. (Ein Platinbild [siehe unten] wurde dagegen sowohl im trockenen als im angefeuchteten Zustande selbst nach mehreren Stunden vom Chlor anscheinend nicht im geringsten angegriffen.)

Der Einwirkung von Schwefelwasserstoff wurden die Bilder etwa 24 Stunden lang ausgesetzt. Das angefeuchtete Albuminbild zeigte schon nach wenigen Minuten eine deutliche Ausbleichung und Gelbfärbung und verschwand schliesslich fast ganz, indem das ganze

Papier eine schmutzig-gelbe Farbe annahm; angefeuchtetes Eastman-Papier zeigte nur geringe Spuren von Gelbwerden.

In trockenem Zustande fing das Albuminbild nach einer halben Stunde an gelb zu werden, hielt sich aber merklich besser wie dass nasse Bild; das trockene Eastman-Bild zeigte sich selbst nach 24 Stunden nur sehr wenig angegriffen, das trockene Platinbild blieb völlig unverändert.

In einem fertigen Bromsilbergelatinenegativ finden sich ungefähr 16—21 pCt. von der Menge des in der Trockenplatte enthaltenen Gesamtsilbers. Der Rest von 84—79 pCt. ist im Fixierbade enthalten. Es ist also wohl der Mühe wert, die gebrauchten Fixierbäder aufzuheben und das Silber daraus, am besten durch Fällen mit Zinkstaub wiederzugewinnen.[1])

Silbersulfid Ag_2S. Lüppo-Cramer[2]) stellte eine Silbersulfid-Gelatineemulsion her und konstatierte, dass die braunen damit präparierten Platten sowohl belichtet als unbelichtet durch physikalische und chemische Entwickler sehr schnell reduziert werden. Die entwickelten Platten waren nach dem Fixieren in Cyankaliumlösung und Sulfit rein schwarz. Dass der Niederschlag reines Silber war, ging daraus hervor, dass er sich in Ferricyankalium und Thiosulfat glatt auflöste, während das Schwefelsilber in diesem Abschwächer unverändert blieb.

Das Quecksilber und seine Verbindungen.

Entwicklung mit Quecksilber. Das Quecksilber ist ein dem Silber in manchen Eigenschaften verwandtes Metall, und es ist die Vermutung wohl gerechtfertigt, dass verschiedene Verbindungen desselben ebenso lichtempfindlich sind, als die analogen Verbindungen des Silbers. Selbst das Metall ist imstande, das metallische Silber bei verschiedenen photographischen Prozessen zu vertreten. Im Daguerreotypprozess geschieht die Entwicklung der Platte mit Quecksilberdämpfen.

Lea hat die interessante Bemerkung gemacht, dass auch im nassen Kollodiumprozess das unsichtbare Jodsilberbild durch nass niedergeschlagenes Quecksilber ebensogut wie durch Silber sichtbar gemacht werden kann, wenn man die Jodsilberplatte mit Quecksilberoxydullösung bedeckt und dann mit dem Eisenvitriolentwickler

1) Eders Jahrb. 1888, S. 74.
2) Zeitschr. f. wiss. Photogr. I, S. 56.

behandelt. Es schlägt sich hierbei metallisches Quecksilber in fein verteilter Form nieder und macht das Bild sichtbar.

Quecksilbersalze. Das Quecksilber hat das Atomgewicht 200; es bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen, das Quecksilberoxydul (Hg_2O), dessen Abkömmlinge Merkuro-, und das Quecksilberoxyd (HgO), dessen Abkömmlinge Merkuriverbindungen genannt werden.

Merkuroverbindungen. Das Quecksilberoxydul scheidet sich durch Ätzkali aus seinen Salzen als eine schwarze, sehr wenig beständige Masse aus, die im Licht in Quecksilberoxyd und Quecksilber zerfällt.

Die Salze des Quecksilberoxyduls sind meist farblos, zerfallen mit Wasser leicht unter Bildung von gelbem, basischem Salz und werden durch Kupfer und Eisen zu Metall reduziert.

Mit Salzsäure geben sie einen weissen unlöslichen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Merkurochlorid) oder Kalomel Hg_2Cl_2, mit Bromwasserstoffsäure oder löslichen Bromiden entsteht Quecksilberbromür (Mercurobromid) Hg_2Br_2, mit Jodiden Quecksilberjodür (Mercurojodid) Hg_2J_2.

Alle diese Verbindungen sind lichtempfindlich. Kalomel und Mercurobromid schwärzen sich direkt am Lichte. Lüppo-Cramer[1]) hat diese Verbindungen in Gelatine emulgiert und erhielt sehr wenig lichtempfindliche Platten, die sich mit Metolsoda entwickeln und in Thiosulfatlösungen fixieren liessen.

Interessanter ist die Einwirkung des Lichtes auf das gelbgrüne Quecksilberjodür, die namentlich von Schnauss[2]) und später von Lüppo-Cramer genau studiert wurde. Schnauss erzeugte eine Schicht von Quecksilberjodür, indem er mit Jodkalium getränktes Papier auf einer Quecksilberoxydulnitrat-(Merkuronitrat)lösung schwimmen liess. Lüppo-Cramer stellte Quecksilberjodürgelatineemulsion her.

Man kann auf Gummi- oder Gelatinepapier, welches mit Quecksilberjodür imprägniert ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten. Quecksilberjodür nimmt nach Schnauss sogar einen unsichtbaren Lichteindruck an, der sich wie beim Jodsilber durch Pyrogallussäure physikalisch entwickeln lässt.

Lüppo-Cramer fand, dass Quecksilberjodür-Gelatineemulsion ähnlich wie Bromsilberemulsion durch andauerndes Erhitzen erheblich lichtempfindlicher gemacht werden kann. Die mit dieser Emul-

1) Phot. Korr. 1903, S. 611. 1904, S. 118.
2) Phot. Archiv 1875, S. 13.

sion präparierten Platten lassen sich mit Ferrooxalat schleierfrei entwickeln, schleiern aber bei längerer Einwirkung der alkalischen organischen Entwickler.

Sehr merkwürdig ist es, dass eine am Tageslicht grau angelaufene Quecksilberjodürplatte beim Benetzen mit Wasser ihre ursprüngliche helle Farbe momentan zurückerhält.[1]) Eine chemische Umsetzung des belichteten Jodürs mit dem Wasser konnte Lüppo-Cramer nicht konstatieren (Phot. Korr. 1903, S. 616). Über den Verluaf des photochemischen Prozesses ist daher nichts Sicheres bekannt.

Eder brachte Quecksilberjodür in Glasröhrchen, wovon er eines mit feuchter Luft, ein anderes bei 100° C. mit trockener Kohlensäure, ein drittes mit trockenem Stickstoff füllte. Hierauf schmolz er die Röhrchen zu. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne dass die Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.

Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte Eder auch bei einem wochenlang insolierten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100° C. und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus. Dagegen färbte sich ein Goldblatt über dem auf 150° C. erhitzten Pulver ganz schwach weiss, so dass auf die Anwesenheit von freiem Quecksilber geschlossen werden kann.

Wenn also bei der Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte 1. der Sauerstoff und die Feuchtigkeit keine Rolle spielt, 2. kein Jod und kein Jodwasserstoff frei wird, 3. metallisches Quecksilber in minimalen Spuren entsteht, so kann nur eine Spaltung in Quecksilber und Quecksilberjodid vorliegen. Da aber Weingeist aus dem im Lichte geschwärzten Quecksilberjodür kein Quecksilberjodid auszieht, so muss sich wohl Quecksilberjodürjodid ($Hg_4 J_6$ nach Boullay) bilden.

Merkuronitrat $Hg_2 (NO_3)_2$ = (Quecksilberoxydulnitrat) ist nach Namias[2]) in wässriger Lösung nicht lichtempfindlich, wohl aber in Verbindung mit einer organischen Substanz, z. B. Papier, — genau wie Silbernitrat. Mit Merkuronitrat getränktes Papier erfährt zwar auch bei längerer Belichtung keine sichtbare Veränderung, es entsteht aber ein latentes Bild, das mit Ferrotartrat (Eisenvitriol + Weinsäure) entwickelt werden kann.

---

1) Vergl. S. 128.
2) Phot. Korr. 1895, 341—356.

Organische Merkurosalze. Weisses Merkurotartrat ist nach Namias von geringer Lichtempfindlichkeit; gelbes basisches Merkurotartrat ist dagegen sehr lichtempfindlich.

Die Eigenschaft des Mercurooxalats, sich am Licht braun zu färben, war schon Bergmann 1776 bekannt. Namias erhielt auf Merkurooxalatpapier nach halbstündigem Kopieren in der Sonne ein gut wahrnehmbares Bild. Auch hier fand Namias das basische Salz bedeutend lichtempfindlicher als das normale.

Merkuriverbindungen. Das Quecksilberoxyd (HgO) kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Man erhält es durch Fällung seiner Salze mit Kali als einen gelben, durch Glühen des salpetersauren Quecksilberoxyds als einen roten Körper. Letzterer färbt sich im Licht langsam grau, indem hier eine Reduktion zu Quecksilber stattfindet (Suckow).

Am bekanntesten ist das

Quecksilberchlorid $HgCl_2$, welches mehrfach in der Photographie Anwendung findet. Es wird gewöhnlich Sublimat genannt und bildet ein weisses Salz, in Wasser löslich, schmelzbar und sublimierbar.

Quecksilberchorid zerfällt am Lichte namentlich in wässriger Lösung und bei Gegenwart organischer Substanzen in Quecksilberchlorür und Chlor. Es spielt in der Photographie eine wichtige Rolle als Verstärkungsmittel.

Mit Ammoniak gibt es eine Reihe weisser Verbindungen (Mercurammoniumverbindungen).

Quecksilberbromid verhält sich analog dem Chlorid.

Quecksilberjodid HgJ_2 entsteht als gelber oder schön roter Niederschlag, wenn man die Lösung eines Merkurisalzes mit einem Jodid versetzt. Lüppo-Cramer[1]) erhielt die gelbe Modifikation, als er Quecksilberjodid in Gelatine emulgierte; die rote, als er statt Gelatine Gummiarabikum anwandte. Die roten Quecksilberjodidplatten sind wesentlich lichtempfindlicher als die gelben; die Lichtempfindlichkeit beträgt etwa ein Drittel der Lichtempfindlichkeit einer Chlorbromsilber-Diapositivplatte. Das latente Bild lässt sich klar und schleierfrei z. B. mit Metolpottasche entwickeln, das Fixieren kann mit Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat geschehen. Das latente Bild ist auf Jodquecksilberplatten von sehr geringer Dauer. Fünf Stunden nach der Belichtung war bei Lüppo-Cramers Versuchen das Bild schon stark zurückgegangen, nach 40 Stunden war nur noch

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. I, 52.

ein ganz dünnes Bild zu sehen, nach sieben Tagen entwickelte sich überhaupt nichts mehr. Nach diesem vollständigen Verschwinden des latenten Bildes liess sich in der ursprünglichen Belichtungszeit wieder genau dasselbe Bild auf der Platte erhalten wie auf einer erstmalig exponierten.[1])

Quecksilberoxydammoniak (Oxydimercuriammoniumhydrooxyd) und Oxydimercuriammoniumjodid sind ebenfalls lichtempfindlich. Das bei der Belichtung entstehende latente Bild lässt sich mit Metolsoda entwickeln.[2])

Eders chemisches Photometer mittels Quecksilberoxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes. Quecksilberchlorid ist im Sonnenlichte besonders leicht reduzierbar, sobald es mit organischen Substanzen gemengt ist. Diese gemischten Lösungen scheiden im Lichte Quecksilberchlorür teils in reinem, teils in unreinem Zustande aus. Von vielen organischen Substanzen wurde die Oxalsäure und noch mehr das Ammoniumoxalat, in wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid gemischt, als besonders lichtempfindlich erkannt; das ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist rein. — Die gemischten Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure werden am schnellsten im Lichte zersetzt, wenn sie möglichst viel Quecksilberchlorid enthalten und etwa so viel Oxalsäure als der Zersetzungsgleichung für den photochemischen Prozess

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$$

entspricht. Wird eine grössere Menge Oxalsäure als 1,6 pCt. auf 6,5 pCt. Quecksilberchlorid angewendet, so wird die Lichtwirkung nicht beschleunigt, bei weniger Oxalsäure aber sehr stark verlangsamt.

Am günstigsten verhält sich aber ein Gemisch von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat. Es ist viel lichtempfindlicher (20—100 mal) als das Gemisch mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Die lichtempfindliche Lösung, mit welcher das Photometer gefüllt wird, besteht aus 2 Vol. einer Lösung von 40 *g* Ammoniumoxalat in 1 *l* Wasser, gemischt mit 1 Vol. einer Lösung von 50 *g* Sublimat in 1 *l* Wasser. Dieses Gemisch enthält viel überschüssiges Oxalat, wodurch der Reaktion ihre Regelmässigkeit soviel als möglich gesichert wird. Die Zersetzung der Lösung im Lichte geht glatt nach der Gleichung

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 612.
2) Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 1904, S. 11.

$$2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$$

vor sich. Nur wenn viel überschüssiges Quecksilberchlorid vorhanden ist, tritt etwas einer flüchtigen organischen Säure, wahrscheinlich Ameisensäure auf.

Roloff untersuchte diese Reaktion eingehend[1]) und stellte durch Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode fest, dass die Edersche Lösung von Ammoniumoxalat-Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung enthält. Es wurde gefunden, dass Zusatz von Wasserstoff-Jonen (in Form von HCl oder HNO_3) die Lichtempfindlichkeit der Lösung stark verminderte, was übrigens Eder schon angegeben hatte. Zusatz von Chlor-Jonen (als KCl) verminderte die Anzahl der Oxal- und der Quecksilber-Jonen, infolgedessen nimmt die Lichtempfindlichkeit ab. Zusatz von NO_3-Jonen (als KNO_3) vergrössert bis zu einem bestimmten Maximum die Lichtempfindlichkeit des Gemisches. Das in der Lösung vorhandene $HgCl_2$ setzt sich teilweise mit dem KNO_3 zu Merkurinitrat und Kaliumchlorid um. Merkurinitrat ist aber erheblich stärker dissoziiert, es kommen also mehr Hg-Jonen in Lösung. Bei stärkerem Zusatz von KNO_3 nimmt die Zahl der Hg-Jonen und die Lichtempfindlichkeit wieder ab. Roloff konnte tatsächlich durch Zusatz von Merkurinitrat zur Ederschen Lösung die Lichtempfindlichkeit auf das Dreieinhalbfache steigern. Roloff fasst die photochemische Reaktion auf als Reduktion des dissoziierten Merkurioxalats:

$$2\overset{++}{Hg} + \overset{--}{C_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + 2CO_2$$

„Das gebildete $\overset{+}{Hg}$-Jon fällt dann aus unter Vereinigung mit einem $\overset{-}{Cl}$-Jon zu unlöslichem HgCl. Also werden von zwei $\overset{++}{Hg}$-Jonen je ein Quantum + Elektrizität zu einem $\overset{--}{C_2O_4}$-Jon transportiert und geben dort zwei neutrale CO_2-Moleküle, und dieser Elektrizitätsaustausch wird durch Belichtung gefördert.“

Die Edersche Lösung lässt sich im Finstern unzersetzt aufbewahren und trübt sich bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° C. bei Lichtabschluss nur äusserst schwach, während im Sonnenlichte in einem Bruchteile einer Minute schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Trübung und kurz darauf ein starker Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht.

Vor der Verwendung muss das Gemisch mit Quecksilberchlorür

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 327.

gesättigt werden, was man am besten dadurch erreicht, dass man es so lange dem Lichte aussetzt, bis das sich ausscheidende Quecksilberchlorür eine Trübung bewirkt; dann wird filtriert.

Je verdünnter die Lösungen, desto schwächer die Lichtwirkung. Sobald vier Fünftel des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorids zersetzt sind, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lange wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuscheiden.

Dauert die Zersetzung der Quecksilberlösung im Lichte lange fort und ist nahezu schon alles Quecksilberchlorid der Lösung zu Chlorür reduziert, so beginnt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür im überschüssigen Ammoniumoxalat unter dem Einflusse des Lichtes zu schwärzen. Das Quecksilberchlorür wird durch Ammoniumoxalat im Lichte partiell zu Metall reduziert. Enthält die Lösung aber etwas Qucksilberchlorid (über 0,1 pCt.), so tritt diese Reduktion des Chlorürs zu Metall nicht ein.

In der Wärme verläuft die photochemische Zersetzung der Quecksilberlösung rascher als in der Kälte. Sie ist bei 50° C. etwa zweimal rascher, als bei 0° C. und bei 100° C. sogar zwanzigmal rascher.

Um die Angaben des Photometers miteinander vergleichbar zu machen, muss der Einfluss der zunehmenden Verdünnung und wechselnden Temperatur auf die durch den photochemischen Zersetzungsprozess ausgeschiedene Quantität des Quecksilberchlorürs berücksichtigt werden. In der Originalabhandlung sind deshalb diesbezügliche Tabellen angegeben. Ohne die Korrektion mittels dieser Tabellen würde das Resultat bei der Ausscheidung eines Grammes pro 100 *ccm* etwa um 20 pCt. falsch sein, mit der Korrektion wird die Differenz nur ± 1 pCt. betragen.

Bei der Untersuchung über die Wirksamkeit der einzelnen Spektralfarben auf das Gemisch ergab sich, dass Rot, Gelb und Gelbgrün ganz unwirksam sind, während die Hauptwirkung den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist. Dieselben wirken neunmal stärker als alle übrigen gesamten sichtbaren Strahlen des Spektrums. Das Tageslicht, welches durch das lichtempfindliche Gemisch hindurchgegangen ist, wirkt auf ein derartiges Gemisch nicht mehr ein; die wirksamen Strahlen werden also bei der Zersetzung verschluckt.

Der Apparat, in welchem die Quecksilberlösung zur Photometrie verwendet wird, ist ein lichtdichtes Becherglas, welches mit einem übergreifenden Deckel verschlossen ist, in dessen Mitte sich eine Öffnung befindet, durch welche das Licht fällt. Als Mass der Lichtintensität wird angegeben, wie viel Milligramme Quecksilberchlorür

auf einen Quadratzentimeter der dem Lichte dargebotenen, horizontalen Oberfläche ausgeschieden werden. (Sitzungsbericht der Wiener Akademie 1879, Bd. X, Eders Handb. der Phot. Halle bei Knapp, S. 169.)

Für praktische Photometrie ist das Verfahren insofern weniger geeignet, als es hauptsächlich die ultravioletten Strahlen sind, die dadurch gemessen werden. Diese spielen aber für die technische Photographie nur eine untergeordnete Rolle.

Der rote Zinnober (HgS) ist lichtempfindlich, namentlich der auf nassem Wege hergestellte, und verwandelt sich im Lichte in die schwarze amorphe Modifikation; am schnellsten geschieht dieses unter alkalischen Lösungen. Schwefel und Quecksilber vereinigen sich, im Dunkeln geschüttelt, zu schwarzem Zinnober, im Licht geschüttelt, zu rotem. (Schrötter.)

Die Lichtempfindlichkeit des Zinnobers erkannte schon Vitruv (1. Jahrhundert v. Chr.). Er verliert nach ihm angeblich im Sonnen- und Mondlicht (? ?) seinen Glanz und sein Feuer und wird schwarz. Unter alkalischer Lösung erfolgt die Schwärzung nach Boettger sehr rasch.

Die Verbindungen des Kupfers.

Kupferchlorür Cu_2Cl_2 wurde zuerst von A. Vogel als lichtempfindlich erkannt (Jahresb. f. Ch. 1859, S. 223). In Chlor geräucherte Kupferplatten verhalten sich ähnlich und sollen, dem Spektrum exponiert, ein Maximum zwischen H und M (Ultraviolett) und bei D zeigen (Becquerel).

Das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 ist direkt lichtempfindlich, d. h. für sich allein im Lichte zersetzbar. Wöhler erhielt es als ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver beim Versetzen einer Kupferchloridlösung mit schwefliger Säure. Dieses weisse Pulver färbt sich im Lichte rot. Die Zusammensetzung des roten Körpers ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist es ein Oxychlorür, entstanden unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Auch das durch Fällung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür erhaltene Kupferchlorür ist im Lichte zersetzlich (Grüne). Letzterer fand auch, dass die mit Salzsäure gescheuerten Kupferplatten sich unter Umständen im Lichte schwärzen.

Indirekt lichtempfindlich ist das Kupferchlorid $CuCl_2$. Dieses wird nur bei Gegenwart einer Substanz zersetzt, die sich mit dem freiwerdenden Chlor verbindet. So wird dieses Salz in ätherischer Lösung zu Chlorür Cu_2Cl_2 reduziert (Gehlen, Neumann).[1] Bis

[1] Schweigger, Journ. 13, 358.

jetzt hat man noch keine praktische Anwendung von dieser Tatsache gemacht, wenigstens nicht in bezug auf Kupferchlorid allein, wohl aber hat man dasselbe im Gemenge mit Eisenchlorid zur Bilderzeugung zu verwenden versucht in Obernetters Prozess, der in seiner Art höchst kompliziert ist.

Obernetters Prozess. Obernetter badet Papier in einer Lösung von Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure und belichtet dieses. Das Eisenchlorid wird dabei zu Eisenchlorür reduziert, welches seinerseits wieder reduzierend auf das Kupfersalz wirkt und Kupferchlorür liefert. (Merkwürdig ist, dass dies Papier, wenn es eine Zeitlang aufbewahrt wird, den Lichteindruck gleichsam verliert, man kann dann ein neues Bild darauf kopieren. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass das gebildete Eisenoxydulsalz wieder in basisches Oxydsalz übergeht durch Einfluss des Sauerstoffs der Luft, ebenso das Kupferchlorür in Kupferchlorid.) Das Papier, auf dem anfangs kein Bild sichtbar ist, wird alsdann in Rhodankaliumlösung gebadet, hierbei schlägt sich weisses Kupferrhodanür an allen vom Lichte getroffenen, d. h. kupferchlorürhaltigen Stellen nieder, das durch Behandeln mit rotem Blutlaugensalz unter Bildung von Ferricyankupfer und Ferricyaneisen rotbraun wird. Der Prozess hat keinen Eingang in die Praxis gefunden. (Näheres siehe Photographische Mitteilungen, 1. Jahrgang, S. 45.)

Kupferjodür Cu_2J_2. Dass man auf jodierten Kupferplatten in gleicher Weise mit Quecksilberentwicklung Camerabilderaufnahmen machen kann, wie auf jodierten Silberplatten[1]), ist schon 1841 durch Fox Talbot[2]) und Kratochwila bewiesen worden.[3])

Die Platten sind aber wenig empfindlich. Wird die jodierte und belichtete Kupferplatte Schwefelwasserstoffdämpfen ausgesetzt, so färbt sie sich ungleich nach Massgabe der Belichtung.

Kupferjodürgelatineplatten wurden von Schneeberger[4]) hergestellt. Die Platten färben sich am Lichte unter schwach ammoniakalischem Wasser schwarz; im Dunkeln verschwindet die Färbung allmählich wieder.

Lüppo-Cramer[5]) erhielt schwach lichtempfindliche Platten mittels einer Doppelverbindung von Kupferchlorür und Quecksilberjodid.

---

1) Siehe Daguerreotypie.
2) Annal. d. ch. 47, S. 191.
3) Dingler 81, S. 149.
4) Eders Jahrb. 1900, S. 541.
5) Eders Jahrb. 1904, S. 12.

Lichtempfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit des Kupferbromürs. Major Waterhouse hat Bilder auf Bromkupfer in der Camera aufgenommen; er versuchte zunächst versilberte und bromierte Kupferplatten. Zum Bromieren benutzte er das Bromwasser oder besser eine fünfprozentige Lösung von Kupferbromid, welches sehr empfindliche Platten liefert. Auch nicht versilberte Kupferplatten werden dadurch lichtempfindlich. Die versilberten Platten geben bei einer Exposition in der Camera, die ungefähr 5—6 mal solange dauert als die für nasse Platten erforderliche, ein detailliertes Bild. Bromierte Kupferplatten verlangen längere Exposition. Unter einem Negativ im Rahmen belichtet genügen wenige Sekunden Tageslicht. Vor der Exposition sehen die Platten braungrau aus, die versilberten mehr gelblich. Das kurz belichtete Bild ist unsichtbar. Mehrere Minuten Exposition im Sonnenschein geben aber ein sichtbares Bild.

Das unsichtbare Bild wird mit dem chemischen Entwickler (Pyro und Ammoniak oder Eisenoxalat) leicht hervorgerufen. Pyro gibt ein schwarzes, Eisen ein mehr rotes Bild. Dasselbe wird mit schwacher Cyankaliumlösung fixiert; diese macht den gelben Grund heller. Fixiernatron fixiert ebenfalls, aber das Bild bricht unter seiner Wirkung auf.

Die fertigen Bilder sind Daguerreotypien nicht unähnlich und ebensoleicht verletzbar wie diese. Für die Praxis hat dieser Prozess keinen Wert.

Kupferoxydsalze. Fehlings Lösung zur Bestimmung des Zuckers (weinsaures Kaliumkupferoxyd und freies Kali) zersetzt sich am Lichte unter Ausscheidung von Cu_2O (Eder).

Verbindungen des Bleis.

Das Blei hat das Atomgewicht 207; es bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen, das dunkle Bleisuboxyd (Pb_2O), das gelbe Bleioxyd [Glätte] (PbO) und das braune Bleisuperoxyd (PbO_2), letzteres ist im Lichte zersetzbar unter Abgabe von Sauerstoff und liefert dabei die rote Mennige (Pb_3O_4).

Bleioxyd. Bei Gegenwart einer Basis und feuchter Luft oxydiert sich das Bleioxyd unter Einfluss des Lichtes und gibt Mennige (Levol, Annales de chimie XLVII, 196). Durch weitere Oxydation bildet sich Bleisuperoxyd, namentlich im violetten Licht. Bleisuperoxyd wird durch längere Belichtung wieder zu Mennige reduziert.

Bleichlorid. $PbCl_2$ entsteht als schwer löslicher weisser Niederschlag beim Versetzen der Lösung von Bleinitrat oder -azetat mit Salzsäure; sehr ähnlich ist das analog entstehende

Bleibromid $PbBr_2$. Dieses färbt sich nach Norris (Am. chem. Journal 17, 18a) am Lichte langsam dunkel unter Verlust von 2—3 pCt. Brom. Noch lichtempfindlicher ist das

Bleijodid PbJ_2, das als schön gelber Niederschlag entsteht, wenn man eine Bleilösung mit Jodkalium versetzt. In schwach essigsäurehaltigem siedenden Wasser löst sich das Bleijodid völlig farblos auf und kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung in prachtvollen goldglänzenden gelben Blättchen.

Das Bleijodid wird durch das Licht unter Jodausscheidung zersetzt, denn ein damit präpariertes Papier, welches unter einem Negativ belichtet worden ist, gibt mit Stärke ein blaues Bild (Schönbein).

In England wurde im Jahre 1891 eine Kopiermethode mit Bleijodid empfohlen. Valenta[1]) wies nach, dass das entstehende blassviolette Bild jedoch nur von Jodstärke — also nicht von Bleiverbindungen — herrühre. Liesegang[2]) fand, dass Jodbleistärkepapier am Lichte schnell schwarz wird und dass Quecksilberdämpfe das Bild durch eine Art von physikalischer Entwicklung verstärken.

Lüppo-Cramer[3]) stellte Bleijodid-Gelatineemulsion her. Die damit präparierten Platten waren sehr wenig lichtempfindlich. Nach zweistündigem Belichten im Kopierrahmen entstand ein schwaches Bild, das sich physikalisch entwickeln oder vielmehr verstärken liess. Stärkekleister wirkte in feuchtem Zustande als Sensibilisator auf die Platten.

Schwarzes Schwefelblei wird an der Luft oxydiert und in Sulfat verwandelt (Steinheil und Schönbein).

Steinheil kopierte auf mit Bleisalzen getränkten und in Schwefelwasserstoff geschwärzten Bogen unter einem Positiv wieder ein Positiv (1842).

In photographischer Hinsicht interessant ist noch eine von Wöhler entdeckte Verbindung von Silberoxyd mit Bleioxyd, mit welcher Wöhler grüne Bilder erzeugt hat; Papier, mit gedachter Verbindung getränkt, wird im Licht braun wie Silberpapier. Die Bilder haben wohl keinen Vorzug vor Silberbildern (siehe Photographische Mitteilungen, I. Jahrgang, Nr. 2).

---

1) Eders Jahrb. 1892, S. 442.
2) Eders Jahrb. 1891, S. 420.
3) Eders Jahrb. 1903, S. 35.

Lichtempfindlichkeit von Zinn-, Wismut-, Vanadium-, Molybdän- und Wolframverbindungen.[1])

Zinnbromür[2]) (Stannobromid) $SnBr_2$. Diese Verbindung ist dadurch interessant, dass sie am Lichte nicht reduziert, sondern oxydiert wird. Mit Zinnbromür getränktes Papier wird am Lichte scheinbar nicht verändert; beim Behandeln mit Silbernitratlösung färben sich jedoch die unbelichteten Stellen braun, während die belichteten weiss bleiben. Das Silbernitrat wird dabei von dem unveränderten Zinnoxydulsalz zu Metall reduziert. Ähnlich wie Silbersalze wirken Gold-, Platin- oder Palladiumsalze.

Wismut. Die Lichtempfindlichkeit des Wismuttrichlorids $BiCl_3$ war schon lange bekannt. Liesegang stellte (loc. cit.) fest, dass mit Wismutchlorid getränktes Papier sich am Lichte fast ebenso rasch schwärzt wie Chlorsilber. Die Intensität der Färbung bleibt jedoch schon nach einigen Minuten erheblich hinter jener des Silbersalzes zurück. Beim Liegen im Dunkeln verschwindet die Färbung des belichteten Papiers wieder durch Oxydation der gebildeten Verbindung.

Vanadium. A. und L. Lumière[3]) untersuchten die schon von Liesegang erwähnte Lichtempfindlichkeit einiger Vanadiumsalze genauer. Sie setzten z. B. ein mit einer Lösung von Vanadiumpentoxyd V_2O_5 in Weinsäure bestrichenes Papier unter einem Positiv dem Lichte aus und behandelten das schwach sichtbare Bild mit aromatischen Aminen, die durch das unveränderte Vanadiumsalz zu gefärbten Verbindungen oxydiert wurden. Für die Praxis hat dieser Kopierprozess keine Bedeutung.

Molybdän. Eine wässerige Lösung des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniums färbt sich nach Liesegang (loc. cit.) im Sonnenlicht schwach grünlich. Da dieselbe Lösung nach Zusatz von Zucker, Alkohol oder anderen organischen Substanzen am Lichte schnell tiefblau wird, schreibt Liesegang die entstehende schwach grünliche Färbung der wässrigen Lösung Spuren von organischer Substanz zu.

Lässt man ein Blatt gelatiniertes Papier auf einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium schwimmen und belichtet es unter einem Negativ, so erhält man ein schönes blaues Bild, das ebenso wie die Färbung des Molybdäntrioxyds MoO_3 am Lichte der Bildung von niederen Oxyden des Molybdäns zuzuschreiben ist.[4])

1) Wir fassen in diesem Kapitel einige Lichtreaktionen zusammen, die nur von theoretischem Interesse sind.

2) s. Liesegang. Eders Jahrb. 1894, S. 51.

3) Eders Jahrb. 1895, S. 65.

4) Nievenglowki, Eders Jahrb. 1895, 24.

Wolfram. Wolframtrioxyd WO_3 färbt sich am Lichte grünlich, wahrscheinlich durch Einwirkung organischen Staubes; denn bewahrt man es unter reinem Wasser auf, so verändert es sich nicht am Lichte. Mit löslicher Wolframsäure oder deren Salzen getränktes Papier oder Baumwollenzeug lieferte am Lichte unter einem Negativ blaue Bilder, die im Dunkeln durch Aufnahme von Sauerstoff wieder fast ganz verschwinden (Nievenglowski loc. cit.).

Die Metalle der Eisengruppe.

a) Verbindungen des Eisens.

Eisen bildet mit Sauerstoff und Säuren, resp. Salzbildnern, zwei Reihen von Salzen, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze (oder nach neuerer Benennung Ferrosalze und Ferrisalze), denen die Chlorüre, Chloride, Bromüre, Bromide usw. entsprechen.

Die Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) sind kaum lichtempfindlich, spielen aber doch als reduzierende bezw. entwickelnde Substanzen, in der Photographie eine wichtige Rolle.

Eisenvitriol wird im Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff leichter oxydiert als im Dunkeln (Chastaing), und zwar im roten Lichte am besten, was mit Rücksicht darauf, dass die grünliche Substanz das rote Licht stärker absorbiert, wohl erklärlich erscheint. Eisenoxydulhydrat verhält sich ähnlich.

Die anorganischen Ferrisalze sind nur indirekt lichtempfindlich, d. h. sie sind nicht im reinen Zustande lichtempfindlich, wohl aber bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandteile (Sauerstoff oder Chlor) vereinigt. Hierbei wird das Eisenoxyd, resp. Chlorid, zu Oxydul oder Chlorür reduziert.

Die erste beobachtete Tatsache der Art war wohl das Verhalten der gelben alkoholischen Eisenchloridlösung („Tinctura Tonico-nervina") im Lichte (Bestuscheff; 1725). Die goldgelbe Lösung entfärbt sich unter Bildung von Eisenchlorid; im Dunkeln tritt wieder partielle Oxydation ein. Noch lichtempfindlicher ist eine ätherische Eisenchloridlösung (Gehlen; 1804). Das in Äther unlösliche Chlorür schlägt sich nieder. Ebenso entfärbt sich mit Eisenchlorid getränktes Papier im Sommersonnenlicht in 15 bis 20 Minuten. Hier spielt das Papier die Rolle des Reduktionsmittels.

Die Verbindungen des Eisenoxyds mit organischen Säuren zeichnen sich durch ausserordentliche Lichtempfindlichkeit aus, so das weinsaure, das zitronensaure und oxalsaure Eisenoxyd resp. $FeCl_3$ mit diesen Säuren gemischt. Hier ist es die Oxalsäure und die übrigen

organischen Säuren, welche so leicht Sauerstoff aufnehmen und daher kräftig reduzierend wirken.

In bezug hierauf publiziert Eder folgendes:

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das essigsaure und ameisensaure Eisenoxyd sind nicht lichtempfindlich. Die oxalsauren Eisenoxyddoppelsalze zersetzen sich in Lösung rascher als sonst. Bei dem Kalisalz ist die Zersetzung folgende:

$$Fe_2(C_2O_4)_6K_6 = 2 FeC_2O_4 + 3 K_2C_2O_4 + CO_2.$$

Eder hat die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Eisensalze in Lösung nach dem Quantum des in einer gewissen Belichtungszeit gebildeten Eisenoxyduls bestimmt. Danach ist das Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure am empfindlichsten. Setzt man die Menge des in diesem durch das Licht in einer gewissen Zeit gebildeten Eisenoxyduls, resp. Chlorürs = 100, so ergeben sich folgende Mengen für die verschiedenen 1—5 pCt. salzhaltigen Lösungen bei 17—20° C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	= 100
Oxalsaures Eisenoxyd	= 89
„ „ -Ammon	= 80
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali	= 78
Weinsaures Eisenoxyd	= 80
„ „ -Ammon	= 80
Zitronensaures „ -Ammon	= 15
Eisenchlorid + Zitronensäure	= 19
„ + Weinsäure	= 25

Mit steigender Konzentration steigt die Lichtempfindlichkeit und vermindern sich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungen. Sehr auffallend verschieden davon verhalten sich die mit den Lösungen getränkten Papiere. Eisenchlorid + Oxalsäure bleibt auch hier am emfindlichsten, dem folgt oxalsaures Eisenoxyd, dann das oxalsaure Ammon-, Natron- und Kalidoppelsalz. Doch sind die Differenzen der Empfindlichkeit nicht so gross wie obige Tabelle ergibt.

Valenta[1]) gibt an, dass grünes Ferridammoniumcitrat etwa 8mal so lichtempfindlich ist als das gleichnamige braune Salz und deshalb besonders für die Cyanotypie geeignet ist.

Eisenbilder. Herschel war der erste, der die Reduktion der Eisenoxydsalze durch das Licht zur Erzeugung von Bildern benutzte.

1) Meyers Jahrbuch f. Chemie 1896, 524.

Es geschah dies schon in den ersten Zeiten der Photographie im Jahre 1842.

Zur Aufnahme von Bildern in der Camera sind diese Salze lange nicht empfindlich genug,[1]) dagegen lassen sie sich zum Kopieren nach Negativen und Positiven wohl verwenden. Tränkt man Papier im Dunkeln mit einer Lösung von einem Teil Eisenchlorid in fünf Teilen Wasser, so erscheint es getrocknet gelb; exponiert man es dann dem Lichte unter einem Bilde, z. B. einem Negativ, so entfärben sich die vom Licht getroffenen Stellen alsbald, und man erhält ein blasses, kaum sichtbares, negatives Bild auf gelbem Grunde, welches aus Eisenchlorür $FeCl_2$ besteht.

Entwicklung. Dieses blasse Bild ist nun an sich nicht brauchbar, es lässt sich aber leicht durch verschiedene Methoden kräftigen. Diese laufen darauf hinaus, dass man das durch das Licht reduzierte Eisenoxydul oder das vom Licht verschont gebliebene Eisenoxyd durch irgend eine Substanz sichtbar macht, welche damit einen dunklen Niederschlag erzeugt.

Entwicklung von Eisenbildern durch Wirkung auf das im Licht gebildete Ferrosalz. Zu solchen Versuchen lässt man Papier auf Eisenchloridlösung 1 : 5, der man eine äquivalente Menge Oxalsäure zugesetzt hat, eine Minute schwimmen und im Halbdunkeln trocknen, dann kopiert man unter einer positiven Zeichnung oder besser einem photographischen Glasdiapositiv, resp. Negativ. Im letzten Fall entsteht ein weissliches Bild von $FeCl_2$ auf gelbem Grunde. Das durch Licht erzeugte Eisenoxydul (oder Chlorür) lässt sich in folgender Weise dunkel färben:

1. Durch Baden des belichteten Papieres in Kaliumeisencyanid (Ferricyankalium). Dieses gibt bekanntlich mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen dagegen einen blauen Niederschlag (Turnbullblau), es wird daher das Bild in Blau erscheinen. (Eisenblaubilder oder Cyanotype nach Herschel.) Oft bilden sich bei diesem Prozess sekundäre Zersetzungen, so dass das Bild umspringt und negativ statt positiv erscheint.

2. Durch Baden des Bildes in einer Lösung von Goldchlorid. Dieses gibt mit Eisenchlorür einen pulverförmigen Niederschlag von brauner Farbe,

$$2AuCl_3 + 6FeCl_2 = 2Au + 3Fe_2Cl_6.$$

Es bildet sich daher an allen Stellen, wo durch Wirkung des Lichtes

1) Sie sind an 40000 mal weniger empfindlich als photographische Trockenplatten mit Entwicklung.

$FeCl_2$ entstanden ist, ein brauner Goldniederschlag, und dadurch wird das Bild sichtbar. (Chrysotypien oder Goldbilder nach Herschel.) Silbersalz ist zum Entwickeln ungeeignet, weil $FeCl_2$ das Silber nicht metallisch fällt.

3. Durch Behandeln des Bildes mit einer Auflösung von chromsaurem Kali. Dieses gibt mit Eisenoxydul einen braunen Niederschlag von Chromsuperoxyd (CrO_2).

$$3CrO_3 + 6FeCl_2 + 3H_2O = 3CrO_2 + Fe_2(OH)_6 + 2Fe_2Cl_6.$$

Von allen diesen Niederschlägen wird derjenige das kräftigste Bild geben, welcher am intensivsten gefärbt ist, das ist das Turnbullblau; weniger kräftig erscheint das Chromsuperoxyd, noch flauer das Gold. Will man daher letzteres zur Entwicklung verwenden, so muss man die Eisensalzlösungen, welche zum Tränken der Papiere dienen, möglichst konzentriert nehmen.

4. Hieran reiht sich auch Phypsons Verfahren, welcher Papier mit oxalsaurem Eisenoxyd tränkt, unter einem Negativ belichtet und wäscht. Das durch das Licht gebildete oxalsaure Eisenoxydul bleibt dabei zurück, wird durch eine Auflösung von übermangansaurem Kali in Oxyd verwandelt und mit Gallussäure durch Tintenbildung schwarz gefärbt.

5. Der Eisenemailprozess. Eine interessante Methode, durch Aufstäuben von trockner Farbe ein durch das Licht erzeugtes Eisenoxydulsalzbild zu entwickeln, ist von Poitevin angegeben.

Man mischt 10 Teile Eisenchlorid mit 5 Teilen Weinsäure, löst in 60 Teilen Wasser und überzieht mit dieser Lösung eine matte Glastafel. Diese wird alsdann getrocknet und unter einem Negativ einige Minuten dem Lichte ausgesetzt. Es entsteht hierbei weinsaures Eisenoxydul, welches als hygroskopische Substanz bald feucht wird. Bestäubt man alsdann das Bild vorsichtig mit irgend einer Staubfarbe, so hängt sich diese an die feuchten Stellen und bringt so das Bild zum Vorschein.

Auf diese Weise kann man Bilder in beliebigen Farben schwarz, gelb usw. herstellen; nimmt man feingepulverten Kohlenstaub als Farbe, so erhält man die sogenannten Kohlebilder, nimmt man irgend eine schwarze Schmelzfarbe, so kann man diese nachher in das Glas einbrennen und erhält so eingebrannte Photographien. Die so hervorgerufenen Bilder sind dadurch von obigen unterschieden, dass das als Basis dienende Eisenoxydul nicht chemisch auf den Farbstoff wirkt. Dies Verfahren ist durch ein empfindlicheres Staubverfahren mit Chromaten verdrängt worden.

6. Der Platinprozess von Willis, welcher in der Praxis vielfache Anwendung findet, gehört ebenfalls hierher, indem er wesentlich auf der Lichtempfindlichkeit des Ferridoxalats beruht. Näheres unter Platin.

7. Die Kallitypie. Behandelt man ein mit Ferrioxalat präpariertes, unter einem Negativ belichtetes Papier mit einer Lösung von Silbernitrat + Ammoniumcitrat, so wird durch das gebildete Ferrooxalat metallisches Silber aus der Entwicklerlösung abgeschieden und es entsteht ein positives braunes oder schwarzes Bild. Man kann auch ein Gemisch von Ferrioxalat und Silbernitrat auf das Papier auftragen; beim Belichten entsteht ein schwach sichtbares Bild, das durch Seignettesalz, Ammoniumcitrat, Kaliumoxalat oder dergl. hervorgerufen werden kann.

Die Kopien lassen sich in verd. Ammoniak oder Fixiernatron fixieren, das Silberbild kann durch Behandeln mit Gold- oder Platinlösungen beliebig getont werden. Da das Papier sehr billig herzustellen und dazu sehr lichtempfindlich ist, sollte es mehr als bisher Verwendung in der Praxis finden.

Während ein Gemenge von Ferrioxalat und Silbernitratlösung erst nach längerem Stehen Silberoxalat abscheidet, zersetzt sich eine Mischung von Ammonium-, Natrium- oder Kaliumferridoxalat mit Silbernitrat sehr schnell; daher kann zur Präparation des „Argentotypie“- oder „Kallitypie“-Papieres nur reines Ferrioxalat dienen. Ein Lichtpauspapier, das nach ähnlichen Prinzipien hergestellt wird, kommt als „Sepia-Blitz-Lichtpauspapier“ in den Handel.

Der negative Blauprozess. Die unter No. 1 beschriebene Methode mit Ferrisalz und Ferricyankalium hat in der Praxis zum Kopieren von Zeichnungen als Lichtpausprozess Bedeutung erlangt, und zwar in einer einfacheren und sichereren Form als unter 1. Man nimmt nach Pizzighelli 100 *ccm* Wasser, 8 *g* rotes Blutlaugensalz, 10 Teile zitronensaures Eisenoxydammon. Die Mischung hält sich nach Verfasser acht Tage. Besser ist es, jedes der Salze getrennt in je 50 Teilen Wasser zu lösen und nach Bedarf zu mischen. Papier wird mittelst breiten Pinsels damit bestrichen und getrocknet und liefert, unter einer positiven Zeichnung belichtet, eine negative Kopie, weiss auf blauem Grund, die zum Original Spiegelbild ist.

Valenta empfiehlt (s. oben) folgende Präparation:

A.	grünes Ferriammoniumzitrat . .	12,5
	Wasser	50,0
B.	Ferricyankalium	4,5
	Wasser	50,0

Zum Gebrauch werden beide Flüssigkeiten zu gleichen Teilen gemischt.

Man bringt jetzt fertig präpariertes Eisenpapier der Art in den Handel, es hält sich wochenlang. Nach vollendeter Belichtung (man belichtet so lange, dass die Bilder etwas dunkel erscheinen) wird das Bild in gewöhnlichem Wasser gewaschen und getrocknet. Im Winter erscheint dieses Verfahren zu wenig empfindlich. Behandelt man die blauen Pausen mit 4prozentiger Ätzkalilösung, so werden sie gelb (durch Bildung von Eisenoxydhydrat); wäscht man sie dann gut aus und taucht sie in 4prozentige Galluslösung, so erhält man schwarzblaue Tintenbilder. Über den positiven Blauprozess siehe unten.

Eisentuschprozess. Eine andere höchst interessante, ebenfalls von Poitevin angegebene, aber noch wenig gebrauchte Methode, welche hier noch anzuführen ist, besteht in folgendem: Papier wird mit einer mit Tusche angerührten Lösung von 5 bis 6 Teilen Gelatine in 100 Teilen warmem Wasser überzogen und dann in eine Lösung von 10 Teilen Eisenchlorid, 3 Teilen Weinsäure und 100 Teilen Wasser getaucht, dadurch wird die Gelatineschicht unlöslich im Wasser. Diese Unlöslichkeit wird aber aufgehoben, sobald das Licht auf die Schicht wirkt. Belichtet man diese demnach unter einem Positivbilde (einem Kupferstich z. B.) und taucht sie dann in Wasser, so lösen sich alle vom Licht getroffenen Stellen los, nur die unter den Schwärzen der Zeichnung liegenden bleiben zurück. (Der Versuch erfordert sehr lange Belichtung.)

Entwicklung von Eisenbildern durch Wirkung auf das vom Licht verschonte Ferrisalz. Während in den besprochenen Methoden die Bilder durch chemische Einwirkung auf das durchs Licht erzeugte Eisenoxydul entwickelt wurden, können dieselben auch durch Einwirkung auf das vom Licht verschonte Eisenoxyd entstehen.

Die wichtigste dieser Methoden ist der positive Blauprozess. Kopiert man Ferrizitratpapier unter einem positiven Bilde und lässt gelbes Blutlaugensalz darauf wirken, so entsteht an den nicht belichteten, also nicht reduzierten Stellen, Berliner Blau, die anderen Stellen färben sich freilich auch bald (Herschel), indem der anfangs weisse Niederschlag von Ferrocyanürcyanid sich oxydiert. Pellet verbesserte diesen Prozess durch Zusatz von Gummi arabicum wesentlich und kam dahin, positive Blaubilder direkt nach Positiven zu erhalten. Eine noch weitere Ausbildung fand der Prozess durch Pizzighelli. Es ist der empfindlichste Eisenprozess, kopiert aber

nur unter dünnen Zeichnungen rein, dickere geben die Papierwolken auffallend wieder.

Man mische: 20 *ccm* Gummi arabicumlösung (1 Teil Gummi, 5 Teile Wasser) mit 8 *ccm* einer Lösung von citronensaurem Eisenammon (1 Teil citronensaures Eisenammon, 2 Teile Wasser) und 5 *ccm* Eisenchloridlösung (1 Teil Eisenchlorid, 2 Teile Wasser) in der hier gegebenen Reihenfolge.

Die Mischung wird allmählich dick und muss daher bald verbraucht werden. Man streicht sie mit Hilfe eines Pinsels gleichmässig auf gut geleimtes Papier und trocknet im Dunkeln.

Man belichtet das Papier unter der Zeichnung einige Minuten (bei trübem Wetter länger), bis die Striche der Zeichnung hell auf dunklem Grund schwach sichtbar sind, dann überstreicht man es mit einem Pinsel mit einer Lösung von einem Teile gelben Blutlaugensalz in fünf Teilen Wasser. Das Bild erscheint rasch als ein tiefblaues Positiv.

Wenn alle Details heraus sind, wird das Bild rasch mit Wasser gespült, dann in eine Schale mit verdünnter Salzsäure gelegt (1 Teil Salzsäure, 10 Teile Wasser). Dadurch wird das Bild heller und reiner im Grund, und der Gummieisenüberzug geht fort. Man wäscht es dann noch einigemale und trocknet.

Das Drucken und Fertigmachen geht sehr schnell, in gutem Wetter ist der Prozess in 1—2 Stunden vollendet.

Es ist einer der empfindlichsten Pausprozesse (etwa fünfmal so empfindlich als der Pigmentprozess s. u.). Merkwürdig ist, dass rotes Blutlaugensalz das Bild auf dieselbe Weise hervorruft, wie gelbes. Eine Theorie des Verfahrens zu geben, ist schwer. Man muss annehmen, dass die nicht vom Licht getroffenen Stellen für die Entwicklungslösungen leicht durchdringlich bleiben, so dass sie dann bis zum Papier hinunter affiziert werden, während die belichteten Stellen ihre Durchdringlichkeit verlieren, so dass die Entwickler hier nicht oder nur oberflächlich wirken können. Man vermeide daher Benetzung der imprägnierten Papiere mit Entwicklerlösung von der Rückseite.

Wie bei allen positiven Pausverfahren, werden zu kurz kopierte Bilder zu dunkel und färben sich auch dort, wo sie weiss bleiben sollen; zu lange kopierte werden zu hell.

Ein Übelstand ist die stark saure Reaktion des Eisenchlorids; dasselbe wirkt ätzend auf das Papier, die Fasern desselben lockern sich auf, und die Bilder erscheinen in Folge dessen leicht rauh.

Tintenpositive. Hierher gehört Colas Tintenprozess,

welcher in Deutschland patentiert war (vom 29. Juli 1880 ab). Papier wird mit folgender Lösung überzogen:

10 *g* schwefelsaures Eisenoxyd,
20 *ccm* Eisenchlorid
10 *g* Gelatine,
10 „ Weinsteinsäure und
300 „ destilliertes Wasser.

(Jedenfalls muss die Lösung warm sein.) Die Maschine zum Auftragen der Flüssigkeit auf die eine Seite des Papiers ist ein Rollensystem, durch welches Steinbach-Papier ohne Ende über das oben genannte Bad hinweggezogen wird. Das Papier wird dann zum Trocknen aufgehängt.

Die Zeichnung, die zu kopieren ist, muss auf dünnem Ölpapier, Pausleinewand oder überhaupt auf irgend einem durchsichtigen Material mit tiefschwarzen Linien gezeichnet sein. Sie wird dann in einen photographischen Kopierrahmen gelegt. Auf die Zeichnung legt man ein Stück des präparierten Papiers von der Grösse der Zeichnung mit der empfindlichen Seite gegen diese. Die grünlichgelbe Farbe des präparierten Papiers verschwindet im Licht, und nur die Stellen, welche durch die schwarzen Linien der Zeichnung geschützt sind, behalten ihre Farbe. Sobald der Grund des Papiers sich weiss zeigt, wird dieses in ein Bad getaucht, das aus 4 *g* Gallussäure, 0,5—1 *g* Oxalsäure, 1000 *g* Wasser hergestellt ist. Hier werden augenblicklich die grünlichgelben Linien schwarz. Das Blatt wird darauf in Wasser gespült, die reproduzierte Zeichnung ist dann unveränderlich.

In neuerer Zeit kommen Lichtpauspapiere in den Handel, welche die Entwicklersubstanz (Gallussäure) bereits enthalten. Die damit hergestellten Kopien lassen sich mit reinem Wasser allein als positive blauschwarze Tintenbilder entwickeln.

Eisenphotolithographie. Einen eigentümlichen Prozess, der auf der chemischen Wirkung des Lichtes auf Eisensalze beruht, gibt Halleur an (Kunst der Photographie 1853, S. 104). Man soll einen lithographischen Stein mit einer schwachen Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd tränken und in der Camera obscura lange exponieren, dann mit kohlensaurem Ammon behandeln, waschen und mit sehr verdünnter Oxalsäure ätzen. So erhält man ein Lichteisenbild auf Stein, welches in lithographischer Manier abdruckbar ist, indem die Farbe überall hängen bleibt, wo das Licht nicht gewirkt hat. Es ist dieses Verfahren der erste bekannt gewordene Prozess der Photolithographie (siehe S. 238).

Blutlaugensalze. Als eigentümliche Verbindungen des Eisens sind noch das rote Blutlaugensalz oder Kaliumferricyanid = K_3FeCy_6 und das gelbe Blutlaugensalz Kaliumferrocyanid K_4FeCy_6 zu nennen. Beide sind leicht kristallisierbar, in Wasser leicht löslich und geben mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge, mit Eisensalzen z. B. das oben erwähnte Berlinerblau und Turnbullblau; sie sind beide lichtempfindlich, am stärksten das rote.

Matuschek[1]) untersuchte die relative Geschwindigkeit der Zersetzung von Blutlaugensalzlösungen und fand, dass wässrige Lösungen von rotem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) sich unter gleichen Bedingungen am Licht unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd schneller zersetzen als Lösungen von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium). Bei Ferricyankalium bildeten sich durch die Lichteinwirkung auch Spuren von Berlinerblau; bei steigender Konzentration nimmt die Menge des gebildeten Berlinerblaus zu.

Schweflige Säure bildet mit Ferrocyankalium bei Luftzutritt nur am Licht Berlinerblau; Ferricyankalium gibt mit schwefliger Säure auch beim Erwärmen Berlinerblau.

Eder setzte Lösungen von Ferricyankalium von verschiedener Konzentration in verschlossenen Flaschen vom 28. Juli bis 2. November 1884 der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und liess in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferrocyankalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sog. „lösliches Berlinerblau" vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze grösstenteils entfernt sind.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferricyankaliumlösung macht sich durch den Geruch schon bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60° C. viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig.

Eine 8prozentige Ferricyankaliumlösung lieferte: 0,041 *g* Berlinerblau und 0,703 *g* Ferrocyankalium, eine 4prozentige: 0,017 *g* Berlinerblau und 0,432 *g* Ferrocyankalium. Eine 1prozentige lieferte 0,023 *g* Berlinerblau und 0,322 *g* Ferrocyankalium. Eine 1prozentige Lösung zersetzt sich relativ rascher als eine 8prozentige Lösung.

---

1) Eders Jahrbuch 1902, 469.

Gemische von Ferricyankalium mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte.

Ferricyankalium + Kaliumcitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Ferricyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet sich Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

Ferricyankalium + Eisenchlorid (gleiche Moleküle) ist auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatiger Lichtwirkung) Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferricyankalium ab. Überschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferricyankalium im Überschuss, so bildet sich anfangs Blau.

In Bezug auf sonstige Eisensalze schreibt Eder: Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt in 3prozentiger Lösung während 4tägiger Belichtung von 40 *ccm* Flüssigkeit 0,028 *g* Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz). Eisenammoniakalaun + Zitronensäure 0,015 *g* Eisenoxydul (vorhanden als zitronensaures Salz). Kaliumferrioxalat 0,022 *g* Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz). Ferrioxalat 0,036 *g* Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz). Nitroprussidnatrium gibt 0,002 *g* Berlinerblau. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid 0,039 *g* Berlinerblau. Ferricyankalium + Eisenalaun 0,004 *g* Berlinerblau. Ferricyankalium + Eisenchlorid im Lichte 0,039 *g* Berlinerblau. Dasselbe (im Finstern) 0,022 *g* Berlinerblau, Differenz = 0,017 *g*.

Eisenammoniakalaun + Zucker
" + Alkohol
" + Harnstoff
} geben keine Reduktion.

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Zitronensäure zersetzt sich langsamer als Ferrioxalat. Es ist noch bemerkenswert, dass Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt als Ferrisulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) + Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zersetzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Eisenoxydsulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

Berlinerblau ist lichtempfindlich; es wird im Lichte gebleicht. Daher rührt das Verschiessen der mit Berlinerblau gefärbten Stoffe.

Im Dunkeln werden die gebleichten Stellen wieder blau, indem sich, wohl unter Ausscheidung von basischem Salz, wieder Berlinerblau bildet.

Nitroprussidnatrium gelöst ist etwa zwanzigmal lichtempfindlicher als Ferricyankalium. Es bildet sich Berlinerblau und Blausäure. Dasselbe Salz mit Fe_2Cl_6 gemengt ist zwanzigmal lichtempfindlicher als für sich allein und kommt dann in Empfindlichkeit dem Ferrioxalat fast gleich. Papiere mit dem Salze getränkt und im Dunkeln getrocknet, geben unter einem negativen Glasbilde belichtet, ein bläuliches, positives Bild.

Das flüssige **Ferropentacarbonyl** $Fe(CO)_5$ ist nach Mond und Langer lichtempfindlich und scheidet unter Entwicklung von Kohlenoxyd Krystalle von $Fe_2(CO)_7$ ab. (Phot. Archiv 95, 154.)

b) Verbindungen des Mangans.

Wie die übrigen Metalle der Eisengruppe bildet auch das Mangan eine ganze Reihe verschiedener Oxydationsstufen. Die Permanganate und Manganate sowie die Manganisalze sind lange als lichtempfindlich bekannt, die letzteren wurden von den Gebr. Lumière genauer untersucht.[1])

Badet man Papier in einer Lösung von übermangansaurem Kali und lässt es trocknen, so wird es braun infolge der Bildung von Manganoxyd und Mangansuperoxyd. Dieses wird im Lichte zu hellem Manganoxydul reduziert, daher erhält man unter einem Positiv wieder ein positives Bild, doch dauert die Belichtung sehr lange, und das Papier bleibt stets gelb. Übermangansaures Kali in Wasser gelöst, das eine kleine Menge organischer Substanz, z. B. Zucker, enthält, ist merklich lichtempfindlich, es bräunt sich am Lichte viel rascher als im Dunkeln.

Manganoxydhydrat soll sich dagegen im Lichte rascher oxydieren (Chastaing).

Von den anorganischen Manganisalzen, die in ihrer Zusammensetzung den Ferrisalzen entsprechen, ist nach Lumière das Manganiphosphat zur Erzeugung photographischer Kopien besonders geeignet. Viel lichtempfindlicher als dieses sind das Manganioxalat, -tartrat, und -lactat. Präpariert man mit diesen Lösungen gelatiniertes Papier und belichtet unter einem Positiv, so wird an den von Licht getroffenen Stellen das rote Manganisalz zu fast farblosem Manganosalz reduziert. Das wenig sichtbare und unbeständige

1) Eders Jahrb. 1893, 40, 1894, 197.

Bild kann entwickelt werden, indem man es mit Lösungen von aromatischen Aminen, Diaminen oder Amidophenolen behandelt, die mit dem unveränderten Manganisalz intensiv und verschiedenartig gefärbte Verbindungen geben. Dieses Positiverfahren hat bisher keine praktische Anwendung gefunden.

Glas.

Glas ist ein Doppelsalz von kieselsaurem Kalk, Kali oder Natron und etwas Eisen, zuweilen auch Mangan. Dasselbe ist auffallend lichtempfindlich. Faraday beobachtete, dass das rosenfarbene Manganglas sich im Lichte braun färbe. Später wurde von verschiedenen Seiten konstatiert, dass auch weisses Glas im Lichte oft eine gelbliche Färbung annimmt. Die Gläser photographischer Ateliers zeigten dieses oft zum Nachteil der Photographen in auffallendem Grade, indem das durch die gefärbten Gläser durchgelassene gelbliche Licht erheblich schlechter wirkt als weisses. Gaffield in Boston exponierte zahlreiche Glassorten dem Lichte und fand, dass beinahe alle Gläser sich am Lichte verändern, manche mehr, manche weniger rasch. Bei manchen Proben sieht man schon eine schwache Färbung nach drei- oder viertägiger Belichtung. Nach Pelouze werden die gelb oder bräunlich gewordenen Gläser durch Hitze wieder entfärbt.

Die Rosenfärbung der Mangangläser im Lichte erklärt Pelouze aus der Bildung von Manganoxyd bei Gegenwart von Eisenoxyd

$$Fe_2O_3 + 2MnO = 2FeO + Mn_2O_3.$$

In der Rotglühhitze wird das Glas wieder hell, weil die Verbindungen der rechten Seite der Gleichung sich in die der linken verwandeln.

Nach Bontemps soll eine Spur Blei die Färbung verhindern, dieses steht jedoch mit der beobachteten Färbung der Spiegelgläser in Widerspruch. Nach Gaffield erweisen sich die hellgrünlichen oder bläulich grünlichen Fenstergläser als die am wenigsten veränderlichen.

Nach Guhrauer (Polyt. Journ. 1874, S. 327) wird Glas durch Zusatz von zuviel Braunstein stark rot, und solches rotes Glas lässt sich sowohl durch Arsenik (Oxydation) wie durch Kohle (Reduktion) wieder entfärben, indem es dann grünlich wird. Daraus schliesst er, dass die rote Manganfärbung vom Oxyd herrührt. Nach Guhrauer wirkt dieses als komplementäre Farbe zu Grün. (Darauf beruht die entfärbende Wirkung des MnO_2 in der Glasfabrikation.)

Ist durch zuviel Mangan und hohe Temperatur ein Grünglas erzeugt, so enthält dieses MnO. Wird dieses dem Lichte ausgesetzt, so wird es erst farblos, weil sich etwas Mn_2O_3 bildet (jedenfalls auf Kosten des gegenwärtigen Eisenoxyd), später violett, indem sich zuviel Mn_2O_3 bildet. Natrongläser haben stets eine grünliche Farbe.

Kupferoxydulglas und Goldglas sind farblos, wenn sie rasch nach dem Giessen erkalten und erhalten ihre Farbe erst durch „Anlassen" in der Hitze. Ähnlich wirkt aber auch das Licht (Knapp).

Sehr geraten ist für Atelieranlagen, das Glas vorher zu prüfen, indem man ein Stück davon dem offenen Sonnenlichte wochenlang aussetzt, ein anderes derselben Sorte ins Dunkle legt und nach einiger Zeit vergleicht. Empfehlenswert ist hierzu die kräftige Sommersonne. In Ermangelung derselben exponiere man die Gläser etwa acht Tage in einer elektrischen Lampe, die täglich mehrere Stunden brennt.

Einwirkung komprimierter Kohlensäure auf Glas unter dem Einflusse des Lichts. Bei Gelegenheit der Vorzeigung von Experimenten über das Verhalten der komprimierten Kohlensäure in der Nähe der kritischen Temperatur bemerkte Herr L. Pfaudler, wie eine teilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllte, zugeschmolzene Glasröhre an jenen Stellen, wo dieselbe vom konzentrierten Lichtkegel eines Drummondschen Brenners, welcher zur Projektion der Erscheinung diente, durchsetzt wurde, eine sehr augenfällige, matte Oberfläche annahm. Dieselbe zeigte fast genau das Aussehen einer von gasförmiger Flussäure schwach geätzten Glasfläche. Da sich bei diesem Versuche die Röhre in einem Wasserbade von einer Temperatur bis + 31° befand und allseitig von einer Wasserschicht von mehreren Zentimetern Dicke umgeben war, so kann diese ätzende Wirkung der Kohlensäure nicht einer erhöhten Temperatur, sondern nur dem intensiven Lichte zugeschrieben werden. Die Erscheinung konnte an verschiedenen, vorher als blank konstatierten Stellen der Röhre wiederholt werden, und bedurfte es der Einwirkung von nur wenigen Minuten, um dieselbe in aller Deutlichkeit hervorzubringen. Das Glas war an der angegriffenen Stelle nicht mit der flüssigen Kohlensäure bedeckt, sondern befand sich über dem Meniskus der letzteren. Die angewandte Röhre war für gewöhnlich in einem undurchsichtigen Etui aufbewahrt. (Annalen d. Phys., N. F. Bd. XXIV, S. 493.)

c) Verbindungen des Kobalts.

In ähnlicher Weise wie das Manganioxalat wird auch das grüne Kobaltioxalat am Licht reduziert.[1]) Exponiert man ein mit Kobaltioxalat präpariertes Papier unter einem Negativ, so entsteht an den vom Licht getroffenen Stellen blassrosenrotes Kobaltooxalat, das durch Behandeln mit Ferricyankalium fixiert und durch Schwefelalkali geschwärzt werden kann.

d) Verbindungen des Chroms.

Allgemeines. Das Chrom (Atomgewicht 52) bildet mit Sauerstoff verschiedene Verbindungen: Chromoxydul CrO analog dem Eisenoxydul, Chromoxyd Cr_2O_3 analog dem Eisenoxyd, Chromsuperoxyd CrO_2 und Chromsäure CrO_3.

Von der grossen Zahl der Chromverbindungen kennen wir als lichtempfindlich nur die Chromsäure und ihre Salze. Dieselben sind wie die Eisenoxydsalze nur mittelbar lichtempfindlich, indem nur bei Gegenwart eines reduzierend wirkenden Körpers die Chromsäure CrO_3 derselben zu Chromsuperoxyd CrO_2 reduziert wird. Die Basis, an welche die Chromsäure gebunden ist, spielt hier eine nicht unwichtige Rolle, indem sie einerseits die grössere Beständigkeit der im freien Zustande so leicht zersetzbaren Chromsäure, andererseits die grössere oder geringere Löslichkeit derselben bedingt. Vielleicht wirkt sie auch bei den nach der Belichtung in Anwendung gebrachten „Entwicklungsprozessen“ als wesentliches Agens mit.

Die Lichtempfindlichkeit der chromsauren Salze ist bedeutend (etwa 10 Mal) grösser als die der Eisenoxydsalze, dennoch ist sie wesentlich geringer als die der Silberhaloidsalze mit Entwicklung. Chromsaure Salze eignen sich deshalb zur Aufnahme der lichtschwachen Bilder der Camera obscura wenig oder nicht; sie werden aber mit grossem Erfolge im sogenannten Positivprozess verwendet. Eine Reihe wichtiger photographischer Verfahren, z. B. der Pigmentdruck, die Ozotypie, der Lichtdruck, die Photolithographie, der Reliefdruck, die Heliographie oder Photogravüre, der Anilindruck usw. gründen sich auf Anwendung von chromsauren Salzen.

Chromsuperoxyd. Versetzt man chromsaures Kali mit Eisenvitriollösung, so fällt Chromsuperoxyd CrO_2 als brauner Körper nieder (s. S. 210), ebenso bildet sich derselbe durch Reduktion der chromsauren Salze im Licht.

1) Eders Jahrb. 1900, 126.

Dieser braune Körper zerfällt sehr leicht, schon durch Erhitzen, in Sauerstoff und Chromoxyd; durch Behandeln mit alkalischen Lösungen in Chromsäure, die fortgewaschen wird, und zurückbleibendes Chromoxyd; selbst durch vieles Waschen mit kalkhaltigem Wasser tritt Zersetzung ein. Mit Rücksicht auf dieses Zerfallen in Chromsäure und Chromoxyd betrachtet man den Körper auch als chromsaures Chromoxyd ($Cr_2O_3CrO_3$). In der Tat entsteht derselbe, wenn man eine Chromoxydsalzlösung mit chromsaurem Salz versetzt.

Lichtempfindlichkeit der Chromate wurde durch Ponton 1839 entdeckt. Als lichtempfindlich müssen im wesentlichen die sauren chromsauren Salze und die freie Chromsäure gelten, aber nur bei Gegenwart eines Reduktionsmittels. Neutrale chromsaure Salze sind mit Leim gemengt 20 bis 50 mal weniger lichtempfindlich als Dichromat, unter gleichen Verhältnissen. (Eder.) Dagegen ist neutrales chromsaures Ammon ebenso lichtempfindlich als das saure. (Eder.) Badet man nämlich eine Gelatineschicht in einer Ammoniumbichromatlösung, die überschüssiges Ammoniak enthält, so zeigt die Schicht nach dem Trocknen die orangegelbe Farbe des Bichromats, nicht die zitronengelbe des Monochromats. Offenbar ist das neutrale Ammoniumchromat so labil, dass es beim Trocknen der Gelatineschicht die Hälfte seines Ammoniaks verliert. So dürfte sich die Edersche Angabe erklären.

Behufs der Anwendung der chromsauren Salze in der Photographie kombiniert man das Chromat mit einem organischen Reduktionsmittel. Man mischt entweder die chromsaure Salzlösung mit einem solchen, z. B. Gummi, Leim, Zucker, Eiweiss, und überzieht damit Glastafeln oder andere Flächen, oder aber man tränkt einfach Papier mit saurer chromsaurer Salzlösung, trocknet es und exponiert es dem Licht; hier spielt das Papier selbst die Rolle eines Reduktionsmittels.

Als Resultat der Reduktion entsteht zunächst Chromsuperoxyd (s. o.), später Chromoxydhydrat unter Bildung von neutralem chromsauren Salz. Ist Leim gegenwärtig, so übt das gebildete Chromsuperoxyd oder Chromoxyd auf denselben eine gerbende Wirkung aus (F. Talbot Compt. rend. 1843, **36** S. 780), die für die Praxis von höchster Wichtigkeit geworden ist; s. u. Pigmentdruck, Lichtdruck, Heliographie usw. Der Leim verliert dann seine Löslichkeit in heissem Wasser und seine Quellfähigkeit.

Nach Poitevin werden auch Gummi, Albumin bei Gegenwart

von chromsaurem Salz im Licht koaguliert. Nach Eder bildet sich dabei gummisaures Chromoxyd.[1])

I. Chromsaure Salze und Papier.

Exponiert man mit saurem chromsaurem Salz getränkte Papiere, die gelb oder gelbrot erscheinen, dem Licht, so werden sie schnell braun unter Bildung von Chromsuperoxyd. Bei gelatinierten Papieren ist diese Bräunung am intensivsten. Bedeckt man die Papiere bei der Belichtung mit einem Positivbilde, so schützen die schwarzen Bildkonturen die darunter liegenden Teile vor dem Licht, und diese bleiben gelb, während die übrigen Stellen braun anlaufen; exponiert man das Papier unter einem Negativ, so erhält man ein braunes Positivbild auf gelbem Grunde, das um so intensiver ist, je stärker die angewendete Salzlösung war. Wäscht man das Bild in Wasser, so wird das unveränderte Chromsalz weggeführt, und das unlösliche Chromsuperoxydbild bleibt zurück, bei kurzem Waschen in brauner Farbe; bei längerem Waschen mit kalkhaltigem Wasser wird es blasser, indem das $Cr_2O_3CrO_3$ sich zersetzt, die Chromsäure fortgewaschen wird und grünes Chromoxyd zurückbleibt.

Wenn die Färbung des chromsauren Kalipapiers (Chromatpapier) mit der Zeit wenig zunimmt, so ist die Anfangsfärbung doch keineswegs blässer als die des gleich kurze Zeit belichteten Silberpapiers; im Gegenteil, die Empfindlichkeit des Chromatpapiers ist etwa viermal stärker als die des positiven Silberpapiers. Vogel benutzt es deshalb als photometrisches Material.

Vogels Skalenphotometer. Bei photographischen Arbeiten, welche, wie der Papierpositivprozess, eine längere Belichtungszeit in Anspruch nehmen, innerhalb welcher die chemische Lichtstärke sich oft wesentlich ändert und bei welcher man die Lichtwirkung nicht ohne weiteres erkennen kann, z. B. beim Pigmentdruck (s. u.), sind Instrumente nötig, welche die Summe des innerhalb einer gewissen Zeit zur Wirkung kommenden Lichtes zu bestimmen gestatten. Zu diesem Zweck konstruierte Vogel ein Instrument, welches im wesentlichen 1. aus einer halbdurchsichtigen Papierskala, deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem andern hin gradweise abnimmt, und 2. aus einem lichtempfindlichen, tagelang haltbaren Chromatpapier besteht, welches unter dieser Skala in ähnlicher Weise dem Lichte exponiert wird, wie ein Stück Silberpapier unter einem Negativ.

Das Chromatpapier wird durch Eintauchen von photographischem

1) Reaktionen der Chromate, gekrönte Preisschrift, Wien 1878.

Rohpapier in eine Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat in 30 Teilen Wasser und nachfolgendes Trocknen hergestellt.[1])

Das trockene Papier wird in Streifen zerschnitten und damit das Photometerkästchen T angefüllt. Eine Feder f drückt die Streifen wenn der Deckel D geschlossen ist, gegen die transparente Skala, welche an dem mittels Haken Z zu schliessenden Glasdeckel D sitzt.

Bei der Exposition scheint das Licht durch die halb durchsichtige Skala hindurch und bräunt den darunter liegenden Streifen. Diese Färbung schreitet von dem dünnen nach dem dicken Ende der Skala hin fort und um so rascher, je stärker das Licht ist. Um nun zu erkennen, wie weit die Lichtwirkung nach dem dicken Ende fortgeschritten ist, sind auf die Skala schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt, diese lassen das Licht nicht durch und werden daher,

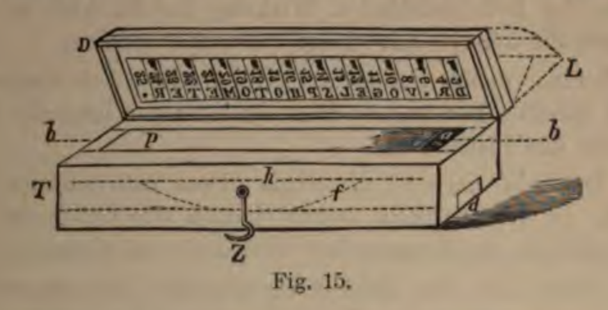


Fig. 15.

wenn das Chromatpapier ringsum affiziert ist, auf braunem Grunde sichtbar.

Öffnet man daher das Photometer bei Lampenlicht und beobachtet den Chrompapierstreifen, so erkennt man die Stelle, bis zu welcher die Lichtwirkung fortgeschritten ist, an der daselbst erschienenen Zahl, die man Kopiergrad nennt.

Das Instrument ist zunächst von Wichtigkeit für Herstellung der sogenannten Pigmentbilder oder Kohlebilder. Diese werden erzeugt, indem man einen schwarzen Bogen, der mit einer lichtempfindlichen Mischung von Leim, Bichromat und Farbe überzogen ist, unter einem photographischen Negativ dem Lichte exponiert (s. u.).

Das Bild erscheint auf diesem Bogen nicht direkt, sondern erst nach dem Eintauchen in heisses Wasser. Ist die Belichtungszeit nun nicht richtig getroffen, so ist das Bild entweder zu flau oder zu

1) Bei Anwendung im Pigmentdruck nimmt man Lösungen derselben Stärke als wie das Chrompigmentbad.

intensiv, und dieser Fall tritt mit Rücksicht auf die ausserordentliche Veränderlichkeit der chemischen Lichtstärke sehr häufig ein. Mit Hilfe des Photometers kann man nun leicht die nötige Belichtungsdauer feststellen. Man legt das Instrument gleichzeitig mit dem auf Pigmentpapier (s. u.) zu kopierenden Negativ an das Licht und deckt das erste Drittel des Negativs, wenn das Instrument beispielsweise 10°, das zweite Drittel, wenn es 12°, das dritte, wenn es 14° zeigt. In dieser Weise sind die einzelnen Teile bis 10, 12, 14° kopiert worden. Man „entwickelt“ dann das Bild und sieht nach, welcher Teil die richtige Intensität zeigt. Der bei diesem Teil verwendete „Kopiergrad“ ist der richtige Kopiergrad für das ganze Negativ.

Die Beobachtung des lichtempfindlichen Streifens geschieht am besten bei dem Licht einer hell brennenden Lampe. Um die Augen vor der hell blendenden Wirkung der Strahlen zu schützen, versieht man die Lampe mit einem schwarzen Schirm.

Behufs einer neuen Beobachtung nimmt man den oberen, bereits belichteten Streifen heraus, so dass der darunter liegende frei wird, und schliesst das Instrument.

Dem Anschein nach ist die Skala dieses Instrumentes eine rein empirische. In Wirklichkeit stehen jedoch die Grade desselben in einem bestimmten mathematischen Verhältnis zu einander.

Man denke sich eine Zahl völlig gleicher, transparenter Blätter eines absolut homogenen Materials, sei es Glas, Glimmer, Papier usw., über einander geschichtet, so wird offenbar das Licht beim Durchgange durch dieselben, teils durch Reflektion, teils durch Absorption eine Schwächung erleiden, die mit der Zahl der Schichten, welche es durchdrungen hat, zunimmt.

Nimmt man an, die Stärke des Lichts werde beim Durchdringen einer einzigen Schicht auf $\frac{1}{n}$ seiner ursprünglichen Instensität reduziert, so wird die Intensität nach Durchdringen der zweiten Schicht $= \frac{1}{n^2}$, nach durchdringen der dritten, vierten . . . und x^{ten} Schicht $\frac{1}{n^3}, \frac{1}{n^4}, \frac{1}{n^x}$ der ursprünglichen sein.

Konstruiert man demnach ein terassenförmiges Streifensystem nebenstehender Figur:

auf welches Licht von der Intensität = 1 fällt, so wird die Licht-

intensität unter dem ersten Streifen $=\frac{1}{n}$, unter dem zweiten Streifen $=\frac{1}{n^2}$, unter dem dritten Streifen $=\frac{1}{n^3}$, unter dem vierten Streifen $=\frac{1}{n^4}$, unter dem x^{ten} Streifen $=\frac{1}{n^x}$ sein.

Die Lichtintensitäten unter diesem terrassenförmigen Streifensystem bilden demnach eine geometrische Reihe, in welcher die Schichtenzahlen die Exponenten sind. Jetzt denke man sich unter diesen Streifen ein Stück lichtempfindliches Papier dem Lichte exponiert, so wird dieses sich offenbar bräunen, unter dem dünnsten Ende der Streifenlage zuerst, und diese Bräunung wird nach dem dicken Ende der Streifenlage hin fortschreiten und um so rascher, je stärker das Licht ist.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass zur Hervorbringung einer noch sichtbaren Färbung schwächsten Grades eine ganz bestimmte chemische Lichtquantität nötig ist.

Wird demnach ein lichtempfindlicher Streifen unter der transparenten Photometerscala exponiert, so wird derselbe an irgend einer Stelle, z. B. unter der Zahl 9, sich nicht eher sichtbar färben, als bis die bestimmte zur Hervorbringung einer sichtbaren Färbung nötige Lichtquantität durch den Streifen hindurchgegangen ist. Da aber die Schwächung, welche das Licht beim Durchgange durch die Streifenlage erleidet, je nach der Zahl derselben eine sehr verschiedene ist, so wird die Lichtquantität, welche auf das Streifensystem fallen muss, um nach dem Durchgange durch letztere noch eine sichtbare Wirkung zu äussern, ebenso verschieden sein, und wird die auffallende Lichtquantität um so grösser sein müssen, je grösser die Schwächung ist, welche dasselbe beim Durchgange durch das Streifensystem erleidet.

Nun stehen die Schwächungen, welche das Licht beim Durchgange durch 1, 2, 3 . . . x Streifen erleidet, wie eben gezeigt ist, in dem Verhältnis $n : n^2, n^3, \ldots n^x$. In demselben Verhältnis werden demnach die auffallenden Lichtquantitäten stehen müssen, welche nötig sind, um unter dem ersten, zweiten, dritten . . . x^{ten} Streifen eine sichtbare chemische Wirkung hervorzubringen.

Diese Wirkung offenbart sich aber durch das Erscheinen der aufgeschriebenen Gradzahlen 1, 2, 3, 4 . . . x. Demnach stehen die Lichtquantitäten, welche durch das Erscheinen der einzelnen

Gradzahlen angezeigt werden, in dem Verhältnis n, n^2, n^3, n^4, ... n^x, d. h. sie bilden eine geometrische Reihe, in welcher die Gradzahlen die Exponenten sind.

Verstärken der Chrompapierbilder. Die Chrombilder können ebenso wie die blassen Eisenlichtbilder durch verschiedene Agentien dunkel gefärbt werden, die entweder auf das Chromoxyd oder auf die Chromsäure wirken, die sich in dem chromsauren Chromoxyd findet:

a) Durch Baden in einer Salzlösung, die mit der Chromsäure einen Niederschlag gibt, z. B. Blei, Silber und Quecksilberoxydul. Dadurch erscheinen die Bilder gelb oder rot und können dann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff leicht schwarz gefärbt werden unter Bildung von Schwefelmetallen; selbstverständlich muss vorher jede Spur des löslichen Metallsalzes fortgeschafft werden. Man kann auch das Papier unter einem positiven Bilde lange kopieren, es erscheint dann erst ein Negativ, dann ein Positiv, indem das dunkle CrO_2 sich in blasses Cr_2O_3 verwandelt. Badet man das Bild alsdann in Silberlösung, so färben sich die Schatten intensiv rot. Diese Verfahren haben für die Praxis keinen Wert.

b) Durch Behandlung mit Farbstoffen, für die das Chromoxyd als Beize dient, wie Alizarin, Purpurin, Fernambuk- und Brasilienholz, Campeche- und Gelbholz u. a. m. Das Campecheholz eignet sich besonders für diesen Zweck. Man bringt das Bild einige Zeit in eine frisch bereitete warme Campecheholzbrühe, in welcher dasselbe bald einen tief bläulichschwarzen Ton annehmen wird. Hierbei färben sich jedoch auch die weissen Stellen; dieselben können, nachdem das Papier ausgewaschen, durch Eintauchen in eine sehr verdünnte warme Auflösung von Chlorkalk leicht wieder gebleicht werden. Das Bild wird dann gewaschen und getrocknet.

Die Verwendung von gewöhnlichem Papier zu derartigen Bildern führt aber verschiedene Übelstände mit sich. Einerseits werden durch das viele Waschen, besonders im warmen Wasser, die Papierfasern aufgelockert und geben der Zeichnung ein unreinliches Ansehen, andererseits enthält dasselbe öfter unorganische Stoffe, wie Alaun oder Kreide, welche ebenfalls als Beize auf die Farbstoffe wirken.

c) Der Anilindruck. Der Anilinkopierprozess ist einer der interessantesten der auf Anwendung von Chromaten beruhenden Kopierprozesse, und zum direkten Kopieren von Zeichnungen ganz vorzüglich geeignet. Willis in London erfand ihn 1864. Er

beruht darauf, dass das rohe Anilinöl durch Oxydationsprozesse zur Entstehung der mannigfachsten Farbennuancen Veranlassung gibt.

So bewirkt Chromsäure eine grünblaue bis violette Färbung. Gegenwart von Säuren oder Alkalien haben auf das Entstehen dieser Farbentinten den wesentlichsten Einfluss und bewirken oft beträchtliche Differenzen im Ton der Farbe. Hierauf beruht Willis Prozess. Belichtet man ein mit phosphorsäure- oder schwefelsäurehaltiger chromsaurer Kalilösung getränktes Papier unter einem Positiv, so erhält man eine Kopie des Positivs, gelb auf grünem Grunde. Alle durch das Bild vor dem Lichte geschützten Stellen bestehen hier aus unveränderter Chromsäure. Setzt man dieses Bild nun Anilindämpfen aus, so erzeugen diese an den mit unveränderte Chromsäure geschwängerten Stellen eine tief violette Färbung, welche in Luft und Sonne einigermassen echt ist. Man kann auf diese Weise Zeichnungen und Schriftstücke vortrefflich kopieren und hat hier vor dem gewöhnlichen Kopierverfahren den Vorteil, dass man nicht erst die Erzeugung eines Negativs nötig hat. Eine Schwierigkeit ist jedoch die richtige Wahl der Belichtungszeit. Hat man zu lange belichtet, so wird das Bild matt, hat man zu kurz belichtet, so färbt sich der ganze Bogen.

d) Hierher gehört auch ein der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin patentiertes Verfahren, bei dem das am Licht gebildete Chromdioxyd in ähnlicher Weise wie auf Seite 218 das Mangandioxyd benutzt wird, um farblose aromatische Amine usw. in Farbstoffe von verschiedenen Nuancen überzuführen.[1])

II. Chromsaure Salze und Leim.

Ein ganz eigentümliches Verhalten im Licht zeigt eine mit chromsauren Salzen getränkte Leimschicht.

Leim (in reinem Zustande Gelatine genannt) ist im kalten Wasser unlöslich, schwillt aber darin zu einer Gallerte auf (er quillt); im warmen Wasser löst er sich leicht. Die Lösung erstarrt beim Erkalten. Durch Gerbstoff wird der Leim unlöslich gemacht (gegerbt oder koaguliert), langsamer geschieht dieses durch Alaun und Chromalaun. Zusätze dieser Stoffe zu warmer Leimlösung bewirken keine Fällung, lässt man aber die Lösung erstarren, so wird sie beim Erwärmen nicht mehr flüssig. Essigsäure löst den Leim auf. Trägt man eine warme Leimlösung auf Papier und lässt sie trocknen, so

1) Eders Jahrb. 1902, 593.

bekommt man eine Leimschicht, die durch Eintauchen in chromsaure Kalilösung und Trocknen lichtempfindlich wird.

Die Gebr. Lumière & Seyewetz[1]) haben ausführliche und genaue Untersuchungen über die Wirkung des Lichts auf Bichromatgelatine angestellt. Bei der Reduktion des Kaliumbichromats entsteht nach folgender Gleichung Chromsesquioxyd und Kali: $K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2O + 3O$.

Das Kali verbindet sich mit dem noch unzersetzten Bichromat zu neutralem Chromat, das bei Gegenwart von Gelatine nur sehr wenig lichtempfindlich ist. In der Tat fanden die Verfasser durch ihre Analysen, dass die Menge des gebildeten Chromoxyds zwar mit der Dauer der Belichtung wächst, ihr aber nicht proportional ist, weil die Menge des unempfindlichen neutralen Chromats fortwährend zunimmt. Wendet man statt Kalium- oder Natriumbichromat Ammoniumbichromat an, so erhält man eine bedeutend höhere Empfindlichkeit, weil das hier eventuell entstehende neutrale Ammoniumchromat sehr unbeständig ist (s. o.), und leicht die Hälfte seines Ammoniaks verliert. Beim Belichten einer Mischung von Gelatine und Chromsäure ist natürlich die Bildung von neutralen Chromaten überhaupt ausgeschlossen. So ist es zu erklären, dass Mischungen von Gelatine mit Chromsäure oder Ammoniumbichromat viel leichter im Licht reduziert werden als solche mit Kalium- oder Natriumbichromat. Lumière & Seyewetz fanden in Gelatine, die mit äquivalenten Mengen Chromsäure und Ammoniumbichromat sensibilisiert war, nach einstündiger Belichtung bzw. 11,25 und 13,05 % Cr_2O_3, nach dreitägiger Belichtung 15,2 und 18,4 % Cr_2O_3. Bei Verwendung von Kaliumbichromat wurden erst nach 7 Wochen langer Belichtung etwa 10% Chromoxyd gefunden.

Die Bildung von chromsaurem Chromoxyd, die man bisher annahm, wird von Lumière & Seyewetz sehr in Zweifel gezogen, Jedenfalls bilden sich, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen dieser Verbindung, deren Analysen auch auf die gewöhnlich angenommene Formel $CrO_2 = Cr_2O_3, CrO_3$ durchaus nicht stimmen.

Auf den merkwürdigen Veränderungen, die die Chromatgelatine am Licht erleidet, beruhen eine ganze Anzahl von photographischen Druck- und Kopierverfahren, die wir nachfolgend betrachten wollen.

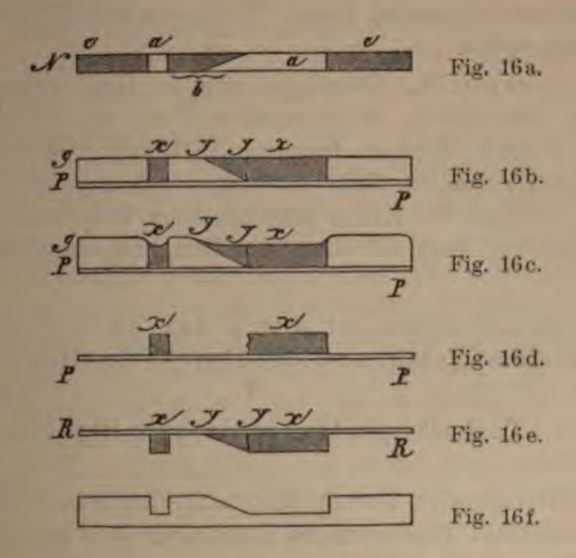
1. Die Schicht verliert durch Belichtung ihre Quellfähigkeit.

---

1) Z. f. wiss. Phot. III, 305.

a) Quellreliefs. Pretzschs Verfahren. Exponiert man eine Chromleimschicht unter einem Glasbilde und taucht sie dann in kaltes Wasser, so quellen die belichteten Teile nicht an, wohl aber die nicht vom Licht getroffenen Teile, und das Bild erscheint infolgedessen en relief, die hellen Stellen (Lichter) hoch, die dunklen Stellen (Schatten) des Originals tief.

Fig. 16a *N* stellt ein negatives photographisches Glasbild im Durchschnitt dar. Wenn die schraffierten Teile *cc* die undurchsichtigen, die schraffierten abgeschrägten Teile *b* die halbdurchsichtigen Übergänge von Licht in Schatten, die sogenannten Halb-


Fig. 16a. Fig. 16b. Fig. 16c. Fig. 16d. Fig. 16e. Fig. 16f.

töne und die leeren *aa* die ganz durchsichtigen Stellen bedeuten, so wird die Lichtwirkung, wenn man das Negativ auf einen lichtempfindlichen Leimbogen *P* (Fig. 16b) von gewisser Dicke legt, je nach der Durchsichtigkeit des Negativs mehr oder weniger tief in empfindliche Schicht eindringen, unter den durchsichtigsten Stellen *aa* am tiefsten (siehe 16b *xx*) unter den halbdurchsichtigen *b* weniger tief (siehe 16b *yy*). Legt man die belichtete Schicht in kaltes Wasser, so erfolgt das Aufquellen, wie es Fig. 16c zeigt.

Aus dem Aufquellen der nicht belichteten Stellen geht hervor, dass dieselben für Wasser durchdringlich bleiben.

Durch langes Kopieren unter einem intensiven Negativ kann man ein sehr starkes Relief erhalten, das von der feuchten Schicht in Gips abgegossen werden kann. Man hat solche Abformungen als

echte „Photoreliefs“ auch zur Herstellung von Porträts auf Petschaften benutzt. Das Abnorme bei solchen Photoreliefs ist, dass auch tiefliegende Teile des Originals, wenn sie weiss sind, hoch herausquellen, z. B. bei Porträts das Hemd.

Pretzsch liess die vom Lichte unveränderte Gelatine aufweichen und anschwellen und von dem erhaltenen Reliefbild einen Guttaperchaabzug machen. Auf der Guttaperchaform erzeugte er auf galvanoplastischem Wege einen Kupferniederschlag, der ganz dem ursprünglichen Gelatinebilde glich. Von dieser Kupferplatte wurde dann wieder ein galvanoplastischer Abdruck genommen, der als Druckplatte benutzt werden kann. Pretzsch nennt dieses Verfahren Photogalvanographie.

b) Photokeramik. Ebensogut wie in Gips kann man aber auch solche Quellreliefs in plastischer Ton- oder Porzellanmasse abformen. Solche Formen benutzen Villeroy und R. Boch in Mettlach zur Dekoration ihrer Zierkrüge und ersparen dadurch den Modelleur. Die auf die Krüge aufgebrachten Reliefs werden zweckmässig retuschiert, dann mit oder ohne Bemalung eingebrannt (Photokeramik).

2. Die Schicht verliert durch das Licht ihre Löslichkeit in warmem Wasser und ihre Durchdringlichkeit. Hierauf beruhen

a) Fox Talbots photographischer Stahldruckprozess (Heliographie).

Überzieht man eine Metallplatte, z. B. eine Stahlplatte mit einer Leimchromatschicht (natürlich im Dunkeln), lässt sie trocknen und belichtet sie unter einer Zeichnung, so werden alle Stellen die unter dem weissen, durchscheinenden Papier liegen, unauflöslich, die unter den schwarzen Strichen liegenden bleiben dagegen löslich und für Flüssigkeiten durchdringlich. Behandelt man nun die Platte nach der Belichtung mit einem wässrigen Ätzmittel, welches das Metal angreift, z. B. Salpetersäure, so wird dasselbe die Gelatine an all den Stellen, wo Striche der Zeichnung sie geschützt haben, durchdringen und das Metall daselbst tiefätzen, an den von dem unlöslichen Leim bedeckten belichteten Stellen aber nicht. So erhält man eine vertiefte geätzte Zeichnung auf der Metallplatte, die vollkommen einer mit dem Grabstichel hergestellten Stahldruckplatte gleicht und sich ebenso wie diese abdrucken lässt und der mittels Asphalt (s. S. 42) hergestellten entspricht. In dieser Weise erzeugte Talbot 1853 Stahldrucke und photographische Kupferdrucke (Heliogravüren)

ohne Hilfe des Stechers. Benutzt man ein negatives Bild als Original, so erhält man eine Platte mit erhabenen Strichen, die sich zum Abdruck in der Buchdruckpresse eignet.

Talbots Verfahren hat nur noch historisches Interesse; es ist neuerdings ersetzt durch die Pigmentdruckprozesse (s. u.).

b) Die Herstellung künstlicher Erbswursthäute nach Dr. Jakobsen. Als in Berlin 1870/71 Tausende von Erbswürsten zur Ernährung der deutschen Armee im Felde hergestellt werden sollten, fehlte es an Därmen. Dr. Jakobsen ersetzte dieselben durch Pergamentpapier, welches er zylindrisch zusammen rollte, an den übergreifenden Kanten mit heissem Leim, gemengt mit chromsaurem Kali zusammenleimte, und dann dem Lichte aussetzte. Der Leim wurde dadurch koaguliert, so dass die künstlichen Därme das Kochen nachher vertrugen, ohne auseinander zu gehen.

c) Der Pigmentdruck.

Mischt man Leim mit irgend einer Farbe, z. B. Tusche oder Kohle oder englischem Rot, überzieht damit Papier und tränkt solches mit chromsaurem Kali, so bekommt man eine gefärbte Schicht, die im Lichte unauflöslich wird. Belichtet man diese unter einem negativen Bilde und wäscht sie dann mit heissem Wasser, so werden die nicht vom Lichte getroffenen Stellen aufgelöst, die andern bleiben zurück und halten die Farbstoffe mechanisch fest. Ist der Farbstoff Kohle, so entsteht ein Kohlebild, ist es Rötel, so entsteht ein Rötelbild, ist es Zinnober, ein Zinnoberbild; kurz man erhält so stets Bilder in der Farbe des zum Leim gesetzten Pigments. Man nennt daher solche Bilder Pigmentbilder oder Pigmentdrucke. (Die Benennung „Drucke“ für photographische Bilder hat sich in neuerer Zeit, obgleich sie für reine Lichtkopien durchaus nicht zu rechtfertigen ist, allgemein eingebürgert.) Ist die Farbe echt, so ist selbstverständlich auch das damit hergestellte Pigmentbild echt. Das Verfahren, welches von Poitevin erfunden wurde, zeigt jedoch einige Schwierigkeiten.

Man denke sich eine auf einem Papierbogen *P* ruhende Leimchromatschicht *g* (Fig. 16b), auf dieser liege ein Negativ aus Glas *N* (Fig. 16a) S. 229. Das Negativ habe ganz durchsichsichtige Stellen, z. B. *a*; halbdurchsichtige: *b* (die sogenannten Halbtöne), und undurchsichtige Stellen *cc*. Scheint das Licht durch das Negativ, so wird es um so tiefer in die Leimschicht dringen, je intensiver es ist, seine Wirkung wird sich unter den ganz durchsichtigen Stellen, z. B. *a* bis hinunter auf das Papier erstrecken, unter den Halbtönen *bb* da-

gegen je nach ihrer Dicke weniger tief. Die Stellen *yx* (Fig. 16b) werden durch diese Lichtwirkung verschieden tief unlöslich. Taucht man die Schicht in kaltes Wasser, so schwellen die nicht affizierten Stellen auf, und das Ganze bildet ein Relief (s. Fig. 16c, wo die unlöslich gewordenen Partien, welche nicht aufschwellen, durch Striche markiert sind). Taucht man aber die Schicht in warmes Wasser, so werden die nicht belichteten Teile aufgelöst, dadurch verlieren die Stellen *yy* ihre Unterlage, reissen ab und werden fortgeschwemmt; nur *x*, welches bis zum Papier *PP* hinunter unlöslich geworden ist, bleibt daran haften (Fig. 16d). Man erhält dadurch ein Bild, in dem jedoch nur die durchsichtigen Teile des Negativs kopiert sind, die Halbtöne aber fehlen.

Solche durch Behandeln der belichteten Leimchromatschicht mit heissem Wasser entstandene Bilder sehen daher sehr unvollkommen aus. Glücklicher Weise gibt es Mittel, die unlöslich gewordenen Teile sämtlich zu erhalten durch einen sogenannten Übertragsprozess. Obgleich die Pigmentschicht durch die Belichtung an Bindekraft (Adhäsion) eingebüsst hat, hat sie doch noch Klebrigkeit genug behalten, um an Metallflächen, Holzflächen, oder an mit gegerbter Gelatine oder Eiweiss überzogenem Papier zu haften. Nimmt man z. B. ungesilbertes photographisches Eiweisspapier, legt es kurze Zeit in Alkohol, um das Eiweiss unlöslich zu machen und presst es alsdann mit der belichteten Fläche (Fig. 16b) zusammen, dann klebt das Eiweiss fest an der Oberfläche der Leimchromatschicht; taucht man solche jetzt in heisses Wasser, so haften die unlöslich gewordenen Partien *xy* fest am Eiweisspapier *RR* (Fig. 16e), die darunter befindlichen löslich gebliebenen Leimpartikel lösen sich auf; man kann dann unter Wasser mit leichter Mühe den Eiweissbogen abziehen und erhält dadurch auf ihm ein vollständiges Bild, mit allen Halbtönen *yy* (Fig. 16e). Dieses Bild ist ein Relief und zwar um so höher, je länger es belichtet worden ist. Dieses Relief aber ist verschieden von dem im kalten Wasser entstandenen Quellrelief. Die „Lichter", d. h. die hellen Stellen des Originals, bilden dort Erhöhungen (Fig. 16c), hier Vertiefungen (Fig. 16e).

Auch Gummi und Eiweiss werden in gleicher Weise bei Gegenwart von Chromsalz durch das Licht unlöslich gemacht, geben aber nicht so schöne Resultate als Gelatine (s. u. Gummidruck).

Burnett suchte das Übertragen der Pigmentbilder dadurch zu umgehen, dass er die mit Tuschgelatinemischung überzogenen transparenten Papiere von hinten belichtete. Offenbar blieben alle vom Licht affizierten Stellen auch am Originalpapiere haften, und so wurden

die Halbtöne erhalten. Störend wirkte hier die dicke und immerhin rauhe Textur des Papieres, durch welche das Licht dringen musste. Swan wandte daher statt Papier eine Kollodiumhaut als Unterlage für die Pigmentschicht an. Neuerdings bringt die „Neue Photogr. Gesellschaft“ solche abziehbaren Pigmentfolien in den Handel, deren Unterlage aus Celluloid besteht. Das Kopieren geschieht wie bei Swane durch die Celluloidschicht hindurch.

Gute Pigmentbilder stehen an Vollendung den gewöhnlichen Silberphotographien nicht im geringsten nach.

Man kann solche Bilder auch auf Glas, versilbertes Kupfer, Leinwand usw. übertragen und dadurch Bilder auf jedem beliebigen Material fertigen.

Das Pigmentverfahren ist freilich noch etwas mühsamer als das gewöhnliche Kopierverfahren mit Silbersalzen. Aus diesem Grunde hat es keine allgemeine Anwendung in der Praxis gefunden. Man sagt, dass seine Produkte an Haltbarkeit den „Silberbildern“ überlegen seien. Das ist jedoch nur vom chemischen Standpunkte aus richtig. Hat man eine echte Farbe (Tusche) genommen und das Bild gut durch Waschen von überschüssigem Chromsalz befreit, so ändert es sich chemisch freilich nicht, während Silberbilder selbst bei bester Präparation durch Einfluss von Feuchtigkeit oder Schwefelwasserstoff rasch vernichtet werden können. Dagegen sind Silberbilder sehr widerständig gegen mechanische Verletzungen, während Pigmentbilder beim Übereinanderscheuern, wie es in Magazinen geschieht, beim Reiben mit feuchten Fingern sehr leicht mechanisch verletzbar sind. Braun in Dornach und Hanfstängl in München verwenden das Verfahren im grossen Stile zur Herstellung von Kopien nach Ölbildern neuer und alter Meister in Braun, Rötel, Sepia usw.

Abney hat beobachtet, dass die Lichtwirkung, welche eine Leimchromatschicht erfahren hat, beim Liegen im Dunkeln sich fortsetzt. Eine kurz belichtete Leimschicht, die frisch entwickelt nur ein ganz schwaches Bild geben würde, gibt nämlich nach mehrtägigem Liegen im Dunkeln ein kräftiges Bild. Die Unlöslichkeit teilt sich also nach und nach den tiefer liegenden Partien der Gelatine mit.

d) Ozotypie. Dieser Kopierprozess[1]) wurde von Thomas Manly in London im Jahre 1899 erfunden; er bildet eine Vereinfachung des Pigmentverfahrens, da er bei nur einmaliger Übertragung seitenrichtige Bilder liefert und das Kopieren sichtbar erfolgt. Manly

---

1) Eders Jahrb. 1900, S. 50; 1901, S. 235.

bestreicht Papier mit einer Lösung von Bichromat und einem Mangansalz, welch letzteres auch durch Kupfer-, Kobalt-, Nickel- oder andere Metallsalze ersetzt werden kann, die in Gegenwart von Bichromat beim Belichten Oxyde geben. Belichtet man ein solches Papier unter einem Negativ, so entsteht an den vom Lichte getroffenen Stellen Chromdioxyd und z. B. ein Manganoxyd; die unzersetzten Salze werden durch Auswaschen entfernt. Das so erhaltene, deutlich sichtbare Bild wird nun zusammen mit einem Stück Pigmentgelatinepapier in eine schwach essigsaure Lösung von Hydrochinon (oder Eisenvitriol) gelegt und auf die Gelatineschicht aufgequetscht. Dabei entsteht durch die Einwirkung der Metalloxyde auf das Hydrochinon Chinon oder auf den Eisenvitriol Ferrihydroxyd. Diese beiden Verbindungen haben die Eigenschaft, die Gelatine zu gerben. Ob bei dieser Reaktion das Manganoxyd (oder andere Metalloxyde) überhaupt mitspielt, scheint noch nicht sicher festgestellt zu sein. Bringt man nun das Papier in warmes Wasser, so bleibt an den belichteten Stellen der Chrommangankopie die Gelatine unlöslich haften und man erhält ein Pigmentbild. Die Ozotypie wird von ihrem Erfinder noch fortdauernd verbessert und scheint vorläufig keinen grossen praktischen Wert zu besitzen.

e) Gummidruck. Der Gummidruck bildet eigentlich nur eine Modifikation des Pigmentdrucks. Wir sahen schon oben, dass nicht nur Gelatine, sondern auch andere organische Substanzen, wie z. B. Gummi arabicum, ihre Wasserlöslichkeit verlieren, wenn sie mit Chromaten gemischt dem Lichte ausgesetzt werden. Der Gummidruck, der in neuerer Zeit für künstlerisch wirkende Photographien vielfach Anwendung findet, wird folgendermassen ausgeführt: Ein Blatt Papier wird mit einer Mischung von Gummilösung, einem unlöslichen Pigment und Bichromat überzogen, getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die belichteten Stellen verlieren dabei ihre Löslichkeit und das Bild kann durch Behandlung mit lauwarmem Wasser entwickelt werden. Da die Schicht des Gummidruckpapiers äusserst dünn und nicht zusammenhängend ist wie bei Pigmentpapier, entstehen hier bei richtiger Handhabung des Prozesses befriedigende Halbtöne, ohne dass eine „Übertragung" nötig ist. Dieses schöne Kopierverfahren ist namentlich dadurch populär geworden, dass mit Gummi und Pigmenten bestrichenes Papier in den Handel gebracht wurde, welches nur einer Sensibilisierung mit Bichromatlösung bedarf, um gebrauchsfähig zu sein (Höchheimersches Gummidruckpapier). Auch mit Hilfe der Ozotypie und der Katatypie (s. u.) können Gummidrucke erzeugt werden.

f) Der Reliefdruck. Oben erwähnten wir schon, dass das auf eine Gelatinechromatschicht kopierte, in heissem Wasser entwickelte Bild en relief erscheint, d. h. die Lichter sind (wenn das Bild von einem Negativ kopiert ist) tief, die Schwärzen hoch (Fig. 16e).

Dieses Relief lässt sich so stark herstellen, dass man es in Gips abformen kann; ja noch mehr, man kann es mit Hilfe einer hydraulischen Presse in Schriftmetall abdrücken und erhält so eine Form, in welcher die Schwärzen tief, die Lichter hoch sind; z. B. liefert das Gelatinerelief Fig. 16e in Metall die Form Fig. 16f. Diese Form kann man abdrucken, indem man sie mit einer ganz ähnlichen Gelatineschwärzemischung übergiesst, wie man sie zum Überziehen von Gelatinepigmentbogen (s. o. Pigmentdruck) verwendet und einen Papierbogen schwach darauf presst. Die Gelatineschwärze erstarrt alsbald und liefert einen Abdruck ähnlich Fig. 16e; so erhält man ein Bild in allen Halbtönen. Darauf beruht der Woodburysche Reliefdruck. Das Druckverfahren wurde vielfach im grossen versucht, ohne auf die Dauer zu reüssieren.

Auch die Stannotypie, eine Modifikation des Woodbury-Druckes, hat sich nicht eingeführt.

g) Photogravüre. Woodbury-Reliefplatten lassen sich mit fetter Schwärze nicht abdrucken. Die gewöhnliche Druckerschwärze ist viel zu undurchsichtig, um zarte Übergänge zu bilden; sie ist aber auch in Verdünnung nicht zum Abdruck solcher Platten geeignet, da sie an den glatten Flächen der Vertiefungen nicht haftet. Diese Adhäsion tritt erst ein, wenn man der Metallfläche eine Rauhigkeit erteilt; diese nennt man in der Technik Korn. Um dieses Korn zu erzeugen, mischte Woodbury der Chromatgelatine feinen Sand bei. Dieser wird von den durch das Licht unlöslich gewordenen Stellen der Gelatine festgehalten, und beim Abklatschen in Kupfer liefert das rauhe Gelatinerelief eine rauhe Platte, deren „Korn" sie befähigt, fette Schwärze festzuhalten. Die so erhaltenen Metallplatten liefern mit fetter Schwärze Abdrücke in der Kupferdruckpresse, die den alten Schwarzkunstblättern an Schönheit gleichkommen und die Halbtöne der Natur in schönster Weise wiedergeben. So entstanden 1873 die sogenannten Photogravüren, um deren Vervollkommnung sich namentlich Rousselon (Direktor von Goupil, Kunstanstalt in Paris) verdient gemacht hat.

h) Photogravüre mit Ätzung. Das Goupilsche Verfahren hatte dadurch grossen Erfolg, dass es Halbtöne nach der Natur

durch Kupferdruckverfahren in fetter Schwärze zu reproduzieren gestattet. Ein Übelstand desselben ist die langsame Herstellung der Platte durch Galvanoplastik. Beschleunigt man dieselbe durch stärkeren Strom, so wird die erhaltene Platte brüchig und ungeeignet für den Druck. Die lange Dauer der Herstellung solcher Platten hat nun auf das Verfahren der Photogravüre mit Ätzung geführt, welches schon in wenigen Tagen, ja unter Umständen in Stunden die Herstellung einer Halbtonkornplatte in Kupfer erlaubt. Hierzu benutzt man ebenfalls den Pigmentdruck, erzeugt aber das nötige Korn auf einer Kupferplatte in ganz anderer Weise, die zuerst in den „Photographischen Mitteilungen" publiziert wurde.[1]) Der Erfinder dieses Verfahrens war Kliç in Wien (1879).

Die Photogravüre mit Ätzung oder Heliogravüre dient heutzutage noch zur Herstellung der ausgezeichnetsten Kunstdrucke und wird von zahlreichen grossen Firmen ausgeübt. Die Kornerzeugung wird auf folgende Weise vorgenommen: Eine Kupferplatte wird in einen „Staubkasten" geschoben, in welchem Asphaltpulver fein verstäubt ist. Dieser Staub schlägt sich auf die Platte nieder und wird dann vorsichtig durch Erhitzen angeschmolzen. Auf diese Platte wird ein unter einem Positiv kopierter Pigmentdruck (also ein Negativ) übertragen; dann folgt die Ätzung. Diese wird nacheinander mit verschieden starken Lösungen von Eisenchlorid ausgeübt. Die stärkste Lösung wird zuerst genommen. Dieselbe koaguliert die Gelatine und wirkt infolgedessen nur durch die dünnsten Schichten hindurch auf die Schatten des Originals. Dann folgen schwächere und schwächere Lösungen, die auch durch die dicken Schichten dringen, bis die allerschwächste auch durch die dickste Schicht (entsprechend den höchsten Lichtern) geht. In dieser Weise werden zuerst die Schatten angeätzt, dann die Halbschatten usw. Die Asphaltpartikel schützen die Platte vor der Ätzung und geben das nötige Korn.

i) Heliographie oder Photogalvanographie.[2]) Handelt es sich nicht um Wiedergabe von Halbtönen, sondern nur um Reproduktion von geographischen Karten, Federzeichnungen, Kupferstichen, so bedarf man einer Kornplatte nicht. Man verwendet dann in der Neuzeit den Pigmentdruck in einfacherer Weise. Man kopiert das nach dem Original aufgenommene Negativ auf einen Pigment-

1) Jahrgang XX. S. 225.

2) Ein gleichnamiges Verfahren, bei dem das Relief einer nur gequollenen, nicht entwickelten Chromgelatineschicht zur Herstellung einer Druckplatte dient, wurde bereits oben beschrieben.

bogen und überträgt das Bild auf eine Kupferplatte, die mit einer Cyankaliumsilberlösung versilbert worden ist. Auf dieser Kupferplatte haftet die Pigmentschicht sehr fest; sie wird in warmem Wasser entwickelt und bildet dann ein Relief, welches im galvanoplastischen Apparat abgeklatscht eine Tiefplatte liefert, die in der Kupferdruckpresse sehr schöne Abzüge gibt. In dieser Weise sind im militärgeographischen Institut in Wien, der kaiserlichen Reichsdruckerei in Berlin usw. ganz ausgezeichnete Karten (Generalstabskarten) und Reproduktionen kostspieliger alter Kupferstiche für einen billigen Preis geliefert worden.

k) Spitzertypie.[1]) Dieses von dem Münchener Maler Emanuel Spitzer im Jahre 1905 erfundene Reproduktionsverfahren erzielt direkt von dem photographischen Halbtonnegativ (also ohne Hilfe eines Rasters) druckbare Platten durch Ätzung. Die mit der Chromleimschicht überzogene Metallplatte wird einfach unter einem Halbtonnegativ belichtet und dann ohne weiteres geätzt. Die Metallplatte trägt also eine überall gleich dicke, aber entsprechend den Tönen des Negativs verschieden gehärtete Leimschicht. Die Ätzung beginnt an den am wenigsten belichteten Stellen und setzt sich allmählich bis zu den am meisten belichteten und gehärteten Stellen fort, erfordert Bäder von verschiedener Konzentration, liefert aber eine sofort auf der Schnellpresse druckfähige Platte, welche alle Halbtöne des Originals in vollkommenster Treue wiedergibt. Das Epochemachende der Spitzerschen Erfindung liegt darin, dass die Zerlegung der geschlossenen Halbtöne in druckbare „falsche“ Halbtöne, die man bisher in der Autotypie durch Anwendung eines Rasternegativs erzielte, hier „wie ein Geschenk der Natur von selbst auftritt“. Die Zerlegung entsteht dadurch, dass im Ätzbade eine Art Zerreissung der Schicht stattfindet, vermöge deren die Ätzung nicht in Form flacher Vertiefungen, sondern in der angehäufter kleinster Grübchen erfolgt, welche je nach ihrer Grösse mehr oder minder aufhellend wirken. Die Spitzertypie ist voraussichtlich berufen, eine grosse Rolle unter den Reproduktionsverfahren zu spielen, da sie eine wesentliche Vereinfachung der Manipulationen mit einer Ersparung an Zeit und Kosten verbindet.

Dr. Husnik machte auf die Beziehungen der Spitzertypie zu dem sogenannten „natürlichen Korn“ von Prof. Husnik aufmerksam. (Phot. Korr. 1906, 1.)

---

1) Phot. Korr. 1905, 473.

l) Pinatypie. Das von dem Franzosen Léon Didier im Jahre 1903 erfundene Kopierverfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten von gehärteter und ungehärteter Gelatine gegen Farbstofflösungen. Wenn man eine mit Bichromatgelatine überzogene Glasplatte unter einem Diapositiv belichtet und aus der belichteten Platte das unzersetzte Bichromat durch kaltes Wasser entfernt hat, so nehmen in gewissen Farbstofflösungen nur die unbelichteten Stellen der Platte den Farbstoff auf, während die belichteten mehr oder weniger ungefärbt bleiben. Bringt man nun, nachdem die Platte genügend gefärbt und gut gewaschen ist, ein Blatt feuchtes gelatiniertes Papier in innige Berührung mit der Bildschicht, so geht der Farbstoff auf das Papier über und man erhält eine vollkommen scharfe, kräftige Kopie, die alle Tonabstufungen des ursprünglichen photographischen Klischees ausgezeichnet wiedergibt. Die Farbplatten können nach erneutem Anfärben immer wieder zur Herstellung von Papierbildern benutzt werden. Die Pinatypie wird besonders zur Herstellung von Dreifarbenphotographien (s. S. 189) empfohlen. Zur Ausübung dieses Verfahrens dienende sehr lichtechte Farbstoffe werden von den Höchster Farbwerken unter dem Namen „Pinatypie-Farbstoffe“ in den Handel gebracht. (Näheres über die Pinatypie siehe König, Die Farbenphotographie, Berlin 1906, ferner Phot. Mitt. 1905, S. 65.)

3. Die Schicht erhält durch das Licht die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten. Darauf beruhen eine Anzahl der interessantesten und rasch liefernden Druckmethoden, als: die Photolitho- und Photozinkographie, der Lichtdruck, z. T. die sogenannte Autotypie usw.

a) Photolithographie und Photozinkographie mit Übertrag. Überzieht man ein Stück Papier mit Gelatine, macht dieses durch Baden in Bichromat empfindlich und kopiert unter einem negativen Bilde, so nehmen die vom Licht getroffenen Stellen Wasser nur schwer, fette Schwärze dagegen leicht an. Überwischt man solches Papier nach dem Kopieren mit Fettschwärze, so haftet diese zunächst zwar an allen Stellen, wird aber nur an den belichteten Stellen festgehalten. Man erkennt das daran, dass das Papier nach zehn Minuten langem Weichen in kaltem Wasser und Überreiben mit nassem Schwamm die an den nicht belichteten Stellen haftende Schwärze „hergibt“, während es die an den belichteten Stellen befindliche festhält. So bekommt man ein Bild in fetter Schwärze. Dieses gewinnt nun dadurch ein besonderes Interesse, dass es leicht

auf Stein- oder Zinkplatten übertragen werden kann, die dann mit Fettschwärze eingewalzt Tausende von Abzügen in lithographischer oder zinkographischer Manier liefern.

Behufs Übertrag legt man die halbfeuchte Platte auf die gereinigte Stein- oder Zinkplatte und zieht sie durch die Steindruckpresse. Dann geht die Fettfarbe in den Stein oder das Zink, und dieses wird nach dem Anfeuchten und Einwalzen abdruckbar.

Dieses Verfahren liefert nicht so feine Abdrücke, als der heliographische Kupferdruck; aber für sehr viele Zwecke (Atlanten) vollkommen genügende. Es ist deshalb sehr stark in Anwendung. Für Halbtonbilder eignet es sich weniger. Der so erzielte Halbton ist zu roh. Daher wird es zumeist für Strichzeichnungen verwendet und ist jetzt allgemeiner im Gebrauch, als das alte System der Photolithographie, wo man eine Leimchromatschicht direkt auf den Stein trug und diesen unter einem Negativ belichtete, dann warm abwusch, wobei alle vom Lichte geschützten Stellen gelöst wurden, und dann mit Fettschwärze, die nur an den belichteten Stellen haften blieb, einwalzte. Dieses ältere Verfahren rührt von Poitevin her, das „Übertragsverfahren" von Osborne und James.

b) Die Hochätzung und Autotypie.

Bei der Erzeugung von autotypischen Buchdruckklischees ist ein photographisches Negativ erforderlich, bei welchem die geschlossenen Töne des Originales (Malereien, Photographien usw.) in Punkte, Korn u. dgl. zerlegt sind. Diese Zerlegung erfolgt in der photographischen Camera durch Vorschaltung einer sogenannten Raster- oder Kornplatte vor die lichtempfindliche Platte, so dass die Lichtstrahlen die Rasterplatte passieren müssen. Ein solches Negativ besteht in den lichten Teilen des Bildes aus isolierten, transparenten Punkten, welche in den kräftigeren Tönen grösser, einander nähergerückt oder auch schon zusammenhängend werden, bis endlich in den Schatten nur mehr kleine, gedeckte (lichtundurchlässige) Punkte übrig bleiben.

Meistens dienen solche Negative für die direkten Kopierungen auf verschiedene Metalle, doch auch zur Herstellung von „Fettkopien" für Umdruckzwecke.

Die Autotypie hat für den Illustrationsdruck die allergrösste Bedeutung erlangt. Die meisten Illustrationen der Tageszeitungen und Journale, der künstlerischen und wissenschaftlichen Bücher werden mittels Autotypie erzeugt. Als Kopiermaterial für das Rasternegativ dient meist chromierter Fischleim oder chromiertes Eiweiss auf

Kupfer-, Messing- oder Zinkplatten. Nach dem Entwickeln mit Wasser wird die Metallplatte erhitzt, bis die Bildschicht sich bräunt und partiell verkohlt (Einbrennen oder Emaillieren). Die so behandelte Schicht leistet dem Ätzmittel einen viel besseren Widerstand als vorher. Die Feinheit der autotypischen Drucke wächst mit der Feinheit des angewandten Rasters; gleichzeitig wachsen aber auch die technischen Schwierigkeiten des Prozesses, des Ätzens und Druckens. Die Autotypie spielt namentlich auch im Dreifarbendruck eine grosse Rolle.

c) Der Lichtdruck. Die Photolithographie und die Heliogravüre wurden bereits praktisch ausgeübt, bevor man darauf verfiel, den „Lichtdruck" unmittelbar von der belichteten Chromgelatineschicht auszuführen. Die Franzosen Tessié du Motay und Maréchal wandten im Jahre 1865 das Lichtdruckverfahren zuerst an.

Sie trugen eine Leimchromatschicht auf Kupfer, belichteten diese und wuschen sie kalt; so erhielten sie ein blasses Bild, welches angefeuchtet und mit fetter Schwärze eingewalzt diese nur an den belichteten Stellen aufnahm und beim Drucke in der lithographischen Presse an Papier wieder abgab. Sie nannten ihr Verfahren Phototypie. Der Mangel desselben war, dass die Leimschicht nur schlecht am Kupfer haftet und nach 70 bis 100 Drucken sich ablöste. J. Albert in München verstand es, diese Fehler zu heben und zugleich durch Wahl passender Druckfarben Abdrücke zu erzielen, die fast gewöhnlichen Photographien glichen.

Albert trug zunächst eine Leimchromatschicht auf Glas, liess trocknen und belichtete sie von der Rückseite. Dadurch wurde die Schicht koaguliert und haftet sehr fest am Glase, so dass bei dem Versuch, die Schicht vom Glase zu trennen, eher das Glas reisst als die Schicht.

Auf die so koagulierte Schicht goss er dann eine zweite ähnliche, trocknete diese und belichtete sie unter einem Negativ, wusch und erhielt so ein belichtetes Glasbild von äusserst starker Haftbarkeit, welches angefeuchtet und mit fetter Schwärze eingewalzt in der lithographischen Presse Abzüge gab, die gewöhnlichen Photographien glichen. Er konnte in der Art tausende von Bildern von einer Platte drucken. Das Verfahren hat in Deutschland unter dem Namen Lichtdruck eine ausserordentliche Entwicklung erfahren, namentlich durch die Bemühungen Obernetters. Dieser machte die Beobachtung, dass schon ein Überzug von Leim und Wasserglas genügt, um eine grössere Haftbarkeit der Leimchromatschicht zu

erzeugen. Dadurch wurde die langwierige Vorpräparation Alberts erspart.

Der Lichtdruck gibt die zarteren hellen Lichter und Halbtöne vortrefflich wieder und erfordert wenig Anlagekapital; er erlaubt in grösseren Formaten zu arbeiten. Neuerdings hat man sogar mit Erfolg die Schnellpresse beim Lichtdruck eingeführt. Auch für den Dreifarbendruck wird dieses Verfahren häufig angewandt.

Wenn nun auch der Lichtdruck Halbtöne in Fettschwärze hervorzubringen vermag, die dann gewöhnlichen Photographien gleichen, so sind dieselben doch keineswegs homogen wie in letzteren, sondern körnig, wie man durch die Lupe recht wohl beobachten kann. Diese Kornbildung geschieht in der Platte selbst und ist von Wichtigkeit, denn ohne solche würde die fette Schwärze nicht haften; daher sind alle Umstände von Wichtigkeit, welche diese Kornbildung befördern. Solches geschieht durch Anwendung konzentrierter Gelatinelösungen, reichlichen Zusatz von Chromat, Trocknung bei nicht zu niedriger Temperatur (etwa 33° C.), Zusatz von Essigsäure, Chlorcalcium usw. Auch die Feinheit des Kornes ist von Bedeutung. Ältere Platten geben ein feineres Korn, ebenso Kopien bei Sonnenlicht, Verwendung von Luftzug beim Trocknen.

Bei den bisher beschriebenen Methoden wurden die Bilder erhalten durch Benutzung der am Lichte gebildeten Schicht von Chromsuperoxyd und organischer Substanz. Man kann aber die Chrombilder auch entwickeln durch Einwirkung auf das durch das Licht nicht veränderte chromsaure Salz, ähnlich wie auch die Eisenbilder entwickelt werden konnten durch Einwirkung färbender Körper auf das im Lichte unverändert gebliebene Ferrisalz. Hierher gehören die nachfolgend beschriebenen Staubverfahren.

4. Die Gelatinechromatschicht verliert durch Belichtung zum Teil ihre Klebrigkeit. Diese wohl zuerst von Joubert 1860 beobachtete Tatsache tritt nicht nur bei Gelatine, sondern auch bei Gummi arabicum und Eiweiss ein, ja beim Gummi arabicum in noch stärkerem Grade als bei den übrigen Körpern; sie führte zur Herstellung von Staubbildern.

a) Schmelzfarbenbilder. Überzieht man eine Glasplatte mit einer Leimchromat- oder besser Gummichromatschicht, und belichtet sie unter einem positiven Bilde, so entsteht ein gelbes Bild auf braunem Grunde. Die vom Lichte nicht veränderten gelben Stellen haben

nun ihre Klebrigkeit behalten und zeigen diese namentlich durch Aufnahme von Feuchtigkeit an der Luft.

Bestäubt man demnach die belichtete Platte mit irgend einer zarten Farbe, so bleibt diese an den klebrigen Stellen hängen und erzeugt dadurch nach dem positiven Bilde wiederum ein positives Bild. Nimmt man Kohlenstaub, so erhält man ein Kohlebild. Nimmt man Schmelzfarbe, so erhält man ein Bild, welches man einbrennen kann. Auf diese Weise erzeugt man in Glas eingebrannte Bilder von ausserordentlicher Schönheit.

Verbindungen des Urans.

Uransalze. Uran (Atomgewicht 240) bildet wie das Eisen zwei Oxyde, das Uranoxydul (UO_2) und das Uranoxyd (UO_3). Die Salze des letzteren erleiden analog den Eisenoxydsalzen eine Reduktion im Lichte unter Bildung von Oxydulsalzen. Hier wie dort ist das so erhaltene Bild an sich zu schwach gefärbt, um brauchbar zu sein, und wird erst durch nachfolgende Entwicklungsprozesse, die ebenfalls den bei Eisenbildern angewendeten ähnlich sind, sichtbar gemacht.

Das bekannteste der im Handel vorkommenden Uransalze ist das salpetersaure Uran ($UO_2[NO_3]_2 + 6H_2O$), auch Uranylnitrat genannt, weil darin wie in anderen Uranoxydsalzen das zweiwertige Radikal UO_2 (Uranyl) angenommen werden kann. Es bildet schöne gelbe Kristalle, löst sich in Wasser, Alkohol und Äther; in hoher Temperatur wird es zersetzt.

Uranbilder. Burnett machte zuerst die Beobachtung, dass mit Uranoxydsalzen getränktes Papier im Lichte zu Uranoxydulsalz reduziert wird und sich dabei sehr schwach grün färbt. Nimmt man die Belichtung unter einem Negativ vor, so erhält man demnach ein sehr blasses, kaum sichtbares, grünes Bild auf gelbem Grunde. Burnett, sowie der später mit Uransalzen arbeitende Niepce de St. Victor machten dieses blasse Bild durch verschiedene Entwicklungsprozesse sichtbar, so durch Baden in einer Gold- oder Silberlösung, wobei metallisches Gold oder Silber durch reduzierende Wirkung des Uranoxyduls niedergeschlagen wird. Um solche Uranbilder herzustellen, belichtet man ein mit einer Lösung von salpetersaurem Uran 1 : 5 getränktes und getrocknetes Papier unter einem Negativ ungefähr ebensolange als zur Kopierung eines Silberbildes nötig ist und taucht es dann in eine Silber- oder Goldlösung.

Wothly verbesserte das Verfahren, indem er eine Mischung von Uransalz und Silbersalz als lichtempfindliche Substanz anwendete.

Er löste beide in Kollodium auf, überzog damit Papierbogen, belichtete diese unter einem Negativ, und erhielt so ein tief braunes Bild, indem hier zunächst Uranoxydul gebildet wird, dieses aber sogleich das vorhandene Silber reduziert Der Belichtungs- und Entwicklungsprozess geht also hier gleichzeitig vor sich. Die erhaltenen Bilder werden dann wie Silberbilder weiter behandelt. Man kann so vorzügliche Abdrücke erhalten; dennoch hat dieses Verfahren keinen Eingang gefunden, da es wegen der Seltenheit des Urans und des hohen Preises der Zutaten ebenso teuer zu stehen kommt, als das gewöhnliche Silberdruckverfahren.

Uranoxydsalze haben jetzt nur noch als Verstärker oder Tonbäder Bedeutung.

Setzt man einer Chlorsilberkollodiumemulsion Uranylnitrat zu,[1]) so wirkt dieses ähnlich wie das früher erwähnte Silberchromat: das mit der Emulsion präparierte Papier kopiert bedeutend härter (Rembrandtpapier).

Verbindungen des Goldes und des Platins.

Die meisten löslichen Salze des Goldes und des Platins werden namentlich bei Gegenwart von organischen Substanzen durch das Licht reduziert. Die direkte oder indirekte Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen spielt jedoch in der Photographie keine Rolle, wohl aber die leichte Reduzierarbeit derselben durch manche am Lichte gebildete oxydable Produkte: deshalb finden die Gold- und Platinsalze in der Photographie ausgedehnte Anwendung als Tonungsmaterialien.

Übergiesst man z. B. ein Silberbild mit Goldlösung, so verändert es alsbald seine Farbe, dieselbe wird mehr violett bis blau; hierbei schlägt sich ein Teil des Goldes an Stelle des Silbers nieder. ($AuCl_3 + 3Ag = 3AgCl + Au$); darauf gründet sich der photographische Tonungsprozess.[2])

Auch die Platinsalze (namentlich das Kaliumplatinchlorür) werden in neuerer Zeit vielfach zum Tonen von Silberpapieren benutzt, auch die Argentotypien (oder Kallitypien siehe S. 211) lassen sich durch Platinbäder sehr leicht in Platinbilder überführen. Viel wichtiger ist aber die Anwendung der Platinsalze in dem 1873 von Willis erfundenen Platindruckverfahren (Platinotypie).

Pizzighelli und v. Hübl haben das Verdienst, über den an-

1) Valenta 1895.
2) Siehe Drittes Kapitel S. 307.

fangs geheim gehaltenen Prozess Licht verbreitet zu haben; Pizzighelli ist es auch durch Zusatz von Quecksilbersalz gelungen, den Platinbildern einen wärmeren Ton zu geben. (P. u. H., die Platinotypie, Halle, bei Knapp und ferner P. photogr. Mitt., XXIV, 201, 277, 293).

Die Platinotypie beruht auf der Lichtempfindlichkeit des Ferrioxalats (siehe S. 208) das zusammen mit Kaliumplatinchlorür auf Papier aufgetragen ist. Belichtet man ein so präpariertes Papier unter einem Negativ, so entsteht an den vom Licht getroffenen Stellen Ferrooxalat, während das Platinsalz zunächst unverändert bleibt.

Beim Eintauchen des belichteten Papiers in eine heisse Lösung von Kaliumoxalat löst sich das an den belichteten Stellen vorhandene Ferrooxalat auf und reduziert dort das Platinsalz zu schwarzem Metall.

$$\underset{\text{Ferrooxalat}}{6\,C_2O_4Fe} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{3\,K_2PtCl_4} = \underset{\text{Ferrioxalat}}{2\,(C_2O_4)_3\,Fe_2} + \underset{\text{Ferrichlorür}}{2\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{6\,KCl} + \underset{\text{Platin}}{3\,Pt.}$$

Benutzt man zur Präparation des Platinpapiers nicht Ferrioxalat, sondern Doppelsalze desselben mit Alkalioxalaten, so erhält man das sogenannte direkt kopierende Platinpapier, das aber niemals so gute Resultate gibt, wie das Platinpapier mit Entwicklung.

Das Kopieren geht, falls man Entwicklung anwendet, drei bis viermal so rasch als bei Silberbildern.

Der Platindruck gilt als das vornehmste photographische Kopierverfahren und liefert ausserordentlich haltbare, künstlerisch wirkende Bilder, deren Dauer nur durch das Papier, welches die Bilder trägt, beschränkt ist.

Die Katatypie.

Ostwald und Gros in Leipzig fanden im Jahre 1903 ein Verfahren zur Herstellung von Bildern, das sie Katatypie nannten und zum Patent anmeldeten. Obgleich der Prozess kein photochemischer ist, muss er hier doch kurz besprochen werden. Die Erfinder gingen von der Idee aus, dass bei photochemischen Reaktionen das Licht nicht die eigentliche Reaktion bewirkt, sondern dieselbe nur beschleunigt. So verändern sich lichtempfindliche Materialien wie Kopierpapiere und Trockenplatten auch bei langem Aufbewahren im Dunkeln in gleicher Weise wie durch kurze Belichtung, d. h. sie

werden schleirig.[1]) In gleicher Weise wie das Licht wirkt die Katalyse. Man versteht darunter die Änderung der Geschwindigkeit einer Reaktion durch einen Stoff, der bei der Reaktion selbst chemisch nicht beteiligt ist. Ein solcher Katalysator ist z. B. metallisches Platin oder fein verteiltes Silber für das Wasserstoffsuperoxyd, das, für sich relativ beständig, durch diese Körper katalytisch in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird. Oswald und Gros verfahren nun so, dass sie „mittest katalytisch wirkender Substanzen hergestellte oder solche enthaltende Muster auf die Übertragungsfläche pressen, wobei an den Berührungsstellen zwischen Katalysator und Übertragungsfläche die in letzterer enthaltenen chemischen Körper zur schnelleren Reaktion untereinander veranlasst werden". Dieser Erfindungsgedanke kann in der verschiedensten Weise zur Ausführung gebracht werden. Übergiesst man z. B. ein negatives Platinbild mit einer ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd durch die katalytische Wirkung des Platins mit einer Geschwindigkeit zersetzt, welche eine Funktion der an jeder Stelle des Bildes vorhandenen Platinmenge ist. Wird das Platinnegativ nun kurze Zeit gegen ein Papier gedrückt, welches mit Ferrosulfat getränkt ist, so wird an allen Stellen, welche kein Platin enthalten, durch das dort vorhandene unzersetzte Wasserstoffsuperoxyd Ferrisulfat gebildet. Das Ferrisalzbild kann durch verschiedene Reaktionen sichtbar gemacht werden, entweder durch Behandeln mit Gallussäure, Ferrocyankalium oder dergl., oder man benutzt dasselbe, wie bei der Ozotypie (S. 233) um eine Pigmentgelatineschicht unlöslich zu machen.[2])

Silbernegative eignen sich nicht gut zur Herstellung von Katatypien, da sie durch das Wasserstoffsuperoxyd verändert werden; Gros nahm daher ein neues Patent auf die Verwendung von aus Manganioxyd bestehenden Bildern, die der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds widerstehen.

Die überschwenglichen Hoffnungen, die man vielfach anfangs auf die Katatypie setzte, haben sich nicht verwirklicht. Die Katatypien halten, was Klarheit und Gradation betrifft, keinen Vergleich mit Lichtkopien aus. So hat die Katatypie vorläufig wenig Aussicht auf praktische Verwertung, zumal da kein besonderes Bedürfnis vorliegt, sich beim Kopieren von photographischen Negativen von der Mithilfe des Lichts zu emanzipieren. (Eder.)

---

1) Wir haben oben (S. 164) gesehen, dass dieser chemische Schleier von der durch das Licht bewirkten Zustandsänderung völlig verschieden ist.

2) Eders Jahrb. 1903, S. 519. 1904, S. 88 u. 485. 1905, S. 451.

Drittes Kapitel.

Photographische Chemie oder Beschreibung der photographischen Chemikalien.

Im ersten Abschnitt dieses Buches haben wir die Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes oder die Photochemie mit Berücksichtigung der photographischen Praxis abgehandelt. Hierbei sind nur die direkt oder indirekt (d. h. in Verbindung mit anderen Stoffen) lichtempfindlichen Körper beschrieben worden.

Es bleibt noch eine Reihe von Substanzen zur Betrachtung übrig, die, an sich zum Teil wenig oder gar nicht lichtempfindlich, für die Herstellung lichtempfindlicher Präparate oder zum Hervorbringen gewisser eigentümlicher Reaktionen derselben von Wichtigkeit sind; die teils als Lösungsmittel, teils als Träger lichtempfindlicher Materialien usw. eine Rolle in der Photographie spielen.

Die Beschreibung der wichtigsten dieser Substanzen fassen wir hier als Anhang zur Photochemie unter dem Titel: „Photographische Chemie“ zusammen.

Wir folgen in der Einteilung des Stoffes im wesentlichen der ursprünglichen Anordnung Vogels, der die photographischen Chemikalien möglichst vom teleologischen Standpunkte, d. h. nach ihrem Zwecke, in verschiedene Klassen teilte.

I. Metalloide, Elemente.

Die Mehrzahl der photographischen Chemikalien sind zusammengesetzte Körper, d. h. Verbindungen einfacher (chemisch nicht zerlegbarer) Stoffe, der Elemente.

Es gibt jedoch einzelne einfache Körper, die in der Photographie ebenfalls eine wichtige Rolle spielen und die deshalb hier erwähnt werden müssen. Es sind Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod.

Sauerstoff (O). Atomgewicht[1]) = 16. Derselbe findet sich gemengt mit 20,9 % Stickstoff als atmosphärische Luft allenthalben vor und wird rein am einfachsten durch Erhitzen von chlorsaurem Kali gewonnen, das man zweckmässig mit dem gleichen Gewichte Braunstein mengt; er bildet eine farblose, geruch- und geschmacklose Luftart, die sich bei starker Kälte unter einem gewissen Drucke zu einer Flüssigkeit vom Siedepunkt − 184° verdichtet. Der Sauerstoff spielt beim Verbrennungsprozess eine wichtige Rolle, indem er sich hierbei mit dem verbrennenden Körper unter Licht- und Wärmeentwicklung chemisch verbindet. So entsteht beim Verbrennen der Kohle eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff: Kohlendioxyd, vulgo Kohlensäure (CO_2), beim Verbrennen des Schwefels das stechend riechende Schwefeldioxyd, vulgo schweflige Säure (SO_2).

Manche Metalle verbinden sich mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, sie oxydieren sich oder rosten, wie man zu sagen pflegt.

In ähnlicher Weise werden auch viele andere Körper durch den Sauerstoff der Luft langsam oxydiert, z. B. Alkohol, wasserhaltiger Äther, diese verwandeln sich dadurch in Essigsäure; hierauf beruht das Sauerwerden der Kollodien sowie der alkoholhaltigen Silberbäder. Pyrogallol verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft namentlich in alkalischer Lösung unter Braunwerden. Der geruch- und geschmacklose Sauerstoff wird durch verschiedene Einflüsse, z. B. durch den elektrischen Funken, durch die Gegenwart oxydierbarer Körper (wie Phosphor, Terpentinöl), zum Teil unter Einfluss des Lichtes, in eine merkwürdige Modifikation übergeführt, die man Ozon nennt. Dieses riecht eigentümlich chlorartig und zeichnet sich durch ein höchst energisches Oxydationsvermögen aus. Dieser aktive Sauerstoff ähnelt auch in seinen Wirkungen vielfach dem Chlor, er zerstört Farbstoffe, verwandelt Alkohol schnell in Essigsäure, zerfrisst Korke, Kautschuckröhren, oxydiert sogleich die Pyrogallussäure, färbt Guajaktinktur blau, verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rotes, zersetzt Jodkalium und andere Jodmetalle unter Freiwerden von Jod, oxydiert alle Metalle, Gold und Platin ausgenommen, und färbt Manganoxydulsalze braun unter Bildung von Mangansuperoxyd. Während der gewöhnliche Sauerstoff bekanntlich unsere „Lebensluft“ ist, der Erhalter alles tierischen und pflanzlichen Lebens, besitzt das Ozon sehr giftige Eigenschaften, reizt die Atmungsorgane heftig und tötet kleinere

---

1) Die Atomgewichte im Text sind abgerundete Zahlen, wie sie für gewöhnliche Rechnungen vielfach benutzt werden. Die genauen Zahlen sind am Schluss des Buches in einer Tabelle zusammengestellt.

Tiere schnell. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die **Umwandlung** des gewöhnlichen Sauerstoffes in aktiven Sauerstoff allen Oxydationen vorangeht, z. B. beim Sauerwerden des Alkohols, bei dem „Rotwerden" des Kollodiums (hierbei werden die Jodsalze zersetzt und gelbfärbendes Jod frei gemacht).

Es gelang bisher nicht, den Sauerstoff glatt in Ozon zu verwandeln. Reines Ozon kann man nur so gewinnen, dass man den (zu 5—6 %) ozonisierten Sauerstoff stark abkühlt. Dabei verdichtet sich das Ozon zu einer blauen Flüssigkeit, die bei — 106° siedet.

Wasserstoff (H). Atomgewicht = 1, bildet einen Hauptbestandteil des Wassers, welches aus ein Gewichtsteil Wasserstoff und acht Gewichtsteilen Sauerstoff besteht, er wird aus diesem leicht dargestellt mit Hilfe von Körpern, die den Sauerstoff chemisch binden; am einfachsten durch Übergiessen von Zink mit Wasser und Schwefelsäure. Das Zink entzieht dem Wasser den Sauerstoff und bildet Zinkoxyd, das sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Der Wasserstoff entweicht als ein Gas, das sich durch seine Leichtigkeit (es ist 14½ mal leichter als atmosphärische Luft) und durch seine Brennbarkeit auszeichnet. Es brennt, angezündet, mit sehr heisser, blasser Flamme und verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, explodiert es mit grosser Energie (Knallgas).

Eine Wasserstoffflamme, in welche Sauerstoff geblasen wird, brennt unter enormer Wärmeentwicklung (Knallgasgebläse). Ein Kalk-, Magnesia, oder Zirkonzylinder wird darin weissglühend und strahlt ein intensives Licht aus, das für photographische Zwecke, namentlich als Lichtquelle für Vergrösserungen und Projektionsapparate, benutzt wird (Drummondsches Kalklicht, Zirkonlicht). An Stelle des Wasserstoffs wird zur Erzeugung des Kalklichts auch gewöhnliches Leuchtgas benutzt.

Sauerstoff und Wasserstoff kommen seit einiger Zeit, in Stahlzylindern auf 100 Atmosphären komprimiert, in den Handel. Meist werden die Gase auf elektrolytischem Wege, d. h. durch Zersetzen von Wasser mittels des elektrischen Stroms, dargestellt. Dadurch, dass der Sauerstoff nicht rein war, sondern Wasserstoff enthielt, sind mehrmals Unglücksfälle vorgekommen; man zieht daher vielfach den aus der Luft abgeschiedenen Sauerstoff vor, der höchstens etwas unschädlichen Stickstoff enthält.

Chlor (Cl). Atomgewicht = 35,5. Das Chlor kommt in der Natur, namentlich in Verbindung mit Natrium, in ungeheuren Mengen,

aber niemals in freiem Zustande vor, es bildet ein grünlich gefärbtes, eigentümlich riechendes, giftiges Gas, fast $2^1/_2$ mal so schwer als atmosphärische Luft. Man erhält elementares Chlor durch elektrolytische Zersetzung von Metallchloriden, z. B. Kochsalz, oder von Salzsäure. Im Laboratorium wird es gewöhnlich durch Erwärmen von Salzsäure mit Braunstein hergestellt. Es löst sich leicht in Wasser, ein Volumen Wasser nimmt ungefähr drei Volumen Chlor auf und bildet so das lichtempfindliche Chlorwasser.

Das Chlor zeichnet sich durch eine starke Verwandtschaft zu anderen Körpern aus; pulveriges Antimon und Arsen fangen im Chlorgas Feuer, indem sie sich mit ihm verbinden, ebenso verbindet es sich leicht und schnell mit anderen Metallen, selbst mit Gold und Platin. Diese lösen sich daher in Chlorwasser.

Die Verbindungen der Metalle mit Chlor haben ganz den Charakter von Salzen. Man nennt sie Haloidsalze. Als die bekanntesten führen wir an: das Kochsalz (Chlornatrium), das Chlorsilber, Chloreisen, Chlorgold, Chlorzink. Merkwürdig ist das Vereinigungsbestreben von Chlor und Wasserstoff. Es äussert sich beim Verhalten des Chlorwassers im Lichte; ebenso in den Eigenschaften eines Gemenges von Chlorgas und Wasserstoffgas, das beim Bestrahlen oder beim Anzünden unter Bildung von Chlorwasserstoff explodiert. S. 32, Chlorknallgas.)

Auf dieser starken Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff beruht sein Bleichvermögen. Viele Farbstoffe werden durch die Einwirkung von Chlor, welches ihnen den Wasserstoff entzieht, zerstört.

Bei Gegenwart von Wasser wirkt Chlor als Oxydationsmittel, weil es den Sauerstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff frei macht ($2Cl + H_2O = 2HCl + O$).

Wie die Farbstoffe, werden auch riechende und ansteckende Stoffe durch Chlor zerstört, daher benutzt man es zum Desinfizieren. Selten wendet man dazu das freie Chlor an, sondern gewöhnlich den Chlorkalk. Dieser ist ein Salz der unterchlorigen Säure, einer Verbindung von Chlor und Sauerstoff (Cl_2O), welche sehr leicht unter Freiwerden von Chlor zersetzt wird.

Die Photographen haben mit reinem Chlor nichts zu tun. Das sogenannte „Chloren“ ist ein gänzlich falscher, lächerlicher Ausdruck für das Waschen der Bilder vor dem Tonen, ein Prozess, bei dem Chlor weder nötig noch nützlich ist.

Brom (Br). Atomgewicht = 80. Das Brom findet sich, an Metalle gebunden, in der Natur als Begleiter des Chlors, namentlich

im Meerwasser und in den Stassfurter Salzen. Es ist im freiem Zustande eine braune, unangenehm riechende, bei 63° siedende Flüssigkeit (spez. Gew. 3,18), giftig wie das Chlor und in allen seinen Reaktionen diesem äusserst ähnlich, jedoch chemisch nicht so kräftig wirkend. Es löst sich in Wasser unter Bildung von Bromwasser, das im Maximum 3% Brom enthält, hat grosse Verwandtschaft zum Wasserstoff und bildet damit die Bromwasserstoffsäure. Mit Metallen bildet es Brommetalle, die den Chlormetallen in vielen Beziehungen ähnlich sind; wir erwähnen hier das Bromkalium, Bromnatrium, Bromkadmium, Bromsilber. Ihre Beschreibung folgt unten. Eine wässrige oder alkoholische Bromlösung wird in der Photographie zuweilen zur Zerstörung des Schleiers der Gelatine- und Kollodiumemulsionen benutzt; wir lernten früher (S. 164) die Einwirkung des Broms auf die verschiedenen Schleierarten kennen.

Jod (J). Atomgewicht = 127. Auch das Jod kommt nicht in freiem Zustande vor; die Hauptquelle für die Jodfabrikation bilden gewisse Seetange und der rohe Chilisalpeter. Das Jod ist ein fester kristallisierter Körper von schwarzer Farbe (spez. Gew. 4,95), der bei 114° schmilzt, bei 184° siedet, dabei violette Dämpfe bildet, chlorartig riecht, sich in geringer Menge mit gelber Farbe in Wasser löst, leichter mit brauner Farbe in Alkohol (Jodtinktur) und noch leichter in Jodkaliumlösung. Es zeigt eine bedeutend schwächere Verwandtschaft zum Wasserstoff als Chlor und Brom, bildet aber damit eine Verbindung Jodwasserstoffsäure (HJ). Mit Metallen bildet es salzartige Verbindungen, die Jodmetalle; z. B. Jodkalium, Jodzink, Jodkadmium, Jodsilber. Mit feuchter Stärke gibt es eine intensiv blau gefärbte Verbindung, die Jodstärke.

Jod wird in derselben Weise wie Brom als schleierzerstörendes Mittel benutzt und diente in der Daguerrotypie zum Räuchern der versilberten Kupferplatten, d. h. zur Überführung des Silbers in lichtempfindliches Jodsilber.

Fluor (F). Atomgewicht = 19. Das Fluor findet sich in der Natur hauptsächlich als Fluorcalcium CaF_2 (Flussspat), ist aber in kleinen Mengen in der organischen Natur sehr verbreitet. Das freie Fluor ähnelt in seinen Eigenschaften dem Chlor, äussert aber noch viel stärker als dieses seine Affinität zu fast allen anderen Elementen. Von praktischer Wichtigkeit ist nur die Fluorwasserstoffsäure, die durch Erwärmen von Flussspat mit Schwefelsäure entsteht. Diese Säure löst Kieselsäure und kieselsaure Salze (Glas) auf und wird deswegen zum Ätzen und Schreiben auf Glas vielfach angewandt.

Man fasst die vier Körper Chlor, Brom, Jod und Fluor, weil sie mit Metallen so deutlich ausgeprägte salzartige Verbindungen bilden, unter dem Namen Salzbildner (Halogene) zusammen.

II. Die Lösungsmittel.

Corpora non agunt nisi fluida, d. h. Körper wirken nur im flüssigen Zustande chemisch aufeinander, heisst ein Ausspruch der alten Chemiker, und getreu diesem Grundsatze, sucht man feste Körper, die aufeinander wirken sollen, gewöhnlich in flüssige Form zu bringen. Dies geschieht entweder durch Schmelzen oder durch Auflösen, d. h. Flüssigmachen mit Hilfe eines bereits flüssigen Körpers, der die feste Substanz aufnimmt. Die wichtigsten Lösungsmittel in der Photographie, wie in der Chemie überhaupt, sind Wasser und Alkohol. Andere, wie Äther, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Glycerin usw. werden seltener angewendet.

Wasser (H_2O). Molekulargewicht = 18. Vor allen Lösungsmitteln empfiehlt sich das Wasser durch seine Billigkeit, durch sein meist indifferentes Verhalten und durch seine Lösungsfähigkeit für eine grosse Anzahl von Substanzen.

In immenser Quantität findet sich das Wasser in der Natur, freilich immer mehr oder weniger verunreinigt. Sehr unrein ist das Wasser der Meere, weil diese einen riesigen Spültrog für alle Unreinigkeiten des festen Landes bilden. Reiner ist das Quellwasser. Manche Quellwasser, namentlich in Hochgebirgen, sind so rein, dass sie kaum ein Hunderttausendstel feste Substanzen enthalten. Die gewöhnlichen Unreinigkeiten sind Kohlensäure, kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk und Chlorcalcium oder Chlornatrium.

Letztere Verunreinigungen veranlassen die bekannte Trübung beim Auswaschen der Silberbilder. Als Spülwasser (für Platten und Papiere) lassen sich solche Wasser ohne Schaden verwenden. Nachtheiliger ist schon ein Gehalt von organischen Substanzen oder von Schwefelwasserstoff, der in empfindlicher Weise auf die Silbersalze der photographischen Platten und Papiere reagiert.

Behufs der Anwendung als Lösungsmittel für Silbersalze sollte jedoch das Wasser von allen diesen Substanzen befreit sein, und daher nimmt man hierzu entweder destilliertes Wasser oder Regenwasser. Letzteres enthält jedoch oft Ammonniak, und ist es vom Dach gelaufen, auch Kalksalze u. dgl.

Für den gewöhnlichen Bedarf in der Photographie benutzt man das destillierte Wasser, d. h. Wasser, welches in einer Destillirblase

abgedampft und dessen Dämpfe dann wieder durch Abkühlen kondensiert wurden. Dieses Wasser ist jetzt allenthalben im Handel zu haben, enthält aber zuweilen noch Verunreinigungen. Gutes destilliertes Wasser muss mit Lackmuspapier vollkommen neutral reagieren, es darf ferner weder mit Chlorbaryum noch mit Höllenstein einen Niederschlag geben, noch sich mit Schwefelammonium oder oxalsaurem Ammon trüben, oder beim Eindampfen einen merklichen Rückstand hinterlassen.

Vollkommen rein ist solches Wasser noch keineswegs, ja es gehört zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben, absolut chemisch reines Wasser herzustellen.

Im reinen Zustande bildet das Wasser eine geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die bei 0° gefriert, bei 100° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Es hat bei 4° seine grösste Dichtigkeit und dehnt sich beim Gefrieren aus. Das spez. Gewicht desselben wird als Einheit genommen. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Wassers bei 4° C. ist = 1 *g*.

Das Wasser ist ein wichtiger Bestandteil vieler chemischer Verbindungen; so findet es sich verbunden mit Kalk ($Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$) als Hydratwasser; ferner verbunden mit Salzen, wie Eisenvitriol, Kupfervitriol, schweflig- und unterschwefligsaurem Natron als Kristallwasser. Viele dieser Salze, wie z B. schwefligsaures Natron, verlieren ihr Wasser ganz oder teilweise an der Luft, sie verwittern. Dagegen gibt es andere Salze, welche mit Energie Wasser aus der Luft anziehen, dahin gehört das Chlorcalcium; diese zerfliessen.

Das Wasser löst sehr viele feste oder flüssige Substanzen und Gase auf.

Die Mengen der festen Körper, die sich im Wasser lösen, sind von der Temperatur abhängig, bei der die Auflösung erfolgt. In der Regel nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu. Daher kommt es, dass Salzlösungen in der Kälte einen Teil der gelösten Substanz in festem, oft kristallinischem Zustande abscheiden. Nur wenige feste Substanzen sind in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

Eine Lösung, die bei einer bestimmten Temperatur nichts mehr von einem bestimmten Körper aufzulösen vermag, nennen wir eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung des Körpers. Unter kaltgesättigter Lösung versteht man eine bei 15—20° C. gesättigte.

Sehr oft wird in der photographischen Rezeptur der Ausdruck x %ige Lösung angewandt und man kann in jedem „Briefkasten“ einer photographischen Zeitschrift Anfragen finden, was das bedeutet.

Eine x%ige Lösung der Substanz *a* enthält in 100 *ccm* x Gramm von *a*; nehmen wir an, es sei eine 20%ige Lösung von Fixiernatron herzustellen. Würden wir 20 *g* Fixiernatron in 100 *ccm* Wasser lösen, so hätten wir keine 20%ige Lösung, denn es ist klar, dass auch das Fixiernatron einen gewissen Raum einnimmt und dass die erhaltene Lösung mehr betragen wird als 100 *ccm*. Wir haben vielmehr die 20 *g* Fixiernatron in wenig (sagen wir 50 *ccm*) Wasser in der Wärme zu lösen und diese Lösung in einem Messzylinder bis auf 100 *ccm* mit Wasser zu verdünnen. Von dieser Lösung entsprechen 10 *ccm* 2 *g* Fixiernatron, 1 *ccm* 0,2 *g*. Diese einfachen rechnerischen Beziehungen bieten in der Praxis einen grossen Vorteil und man sollte stets die Rezepte so angeben, dass man Lösungen von genau bekanntem Prozentgehalt bekommt.

Gase lösen sich in Wasser um so leichter, je niedrigerer die Temperatur, und je grösser der Druck ist. Daher entweicht die im Wasser enthaltene Luft beim Sieden.

Das Wasser ist viel allgemeiner verbreitet als man glaubt. Selbst feste Substanzen enthalten oft ganz bedeutende Wassermengen, manche Pflanzenstengel und Früchte (Wassermelonen) über 90%, der menschliche Körper über 80%. Selbst Gelatine enthält im lufttrockenen Zustande bis 19% Wasser, welches erst beim Erhitzen auf 120° entweicht.

Manche Substanzen verdanken gewisse uns geläufige Eigenschaften ausschlieslich einem geringen Wassergehalt. So ist z. B. in einem Exsikkator sorgfältig getrocknetes Papier nicht mehr schmiegsam und zäh, sondern äusserst brüchig und spröde. Beim Liegen an der stets wasserhaltigen Luft nimmt dass völlig trockene Papier wieder etwas Wasser auf und erlangt dadurch die früheren Eigenschaften zurück. Die Anwesenheit einer minimalen Wassermenge ist sehr häufig Bedingung für das Zustandekommen von chemischen Reaktionen. So beeinflusst das Wasser, wie wir im I. Kapitel gesehen haben, z. B. das Verbleichen der Farbe am Lichte, (S. 69) die Explosion des Chlorknallgases (S. 34); die Zersetzung des Chlorsilbers (S. 111). Ganz trockene photographische Silberpapiere kopieren schlecht, der Anilindruck erfordert bei der Entwicklung ebenfalls die Gegenwart von Wasserdampf.

Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2). Im Anschluss an das Kapitel Wasser erwähnen wir das Wasserstoffsuperoxyd, obgleich dasselbe genau genommen nicht hieher gehört. Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht bei vielen in Gegenwart von Wasser verlaufenden Oxydationsprozessen (siehe S. 31) und findet sich regelmässig in geringer Menge im

Regenwasser. Es wird dargestellt durch Zersetzung von **Baryumsuperoxyd** mit verdünnter Schwefelsäure. In reinem Zustand bildet das Wasserstoffsuperoxyd eine farblose dicke Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,5, die organische Stoffe auf das heftigste, vielfach sogar unter Feuererscheinung, oxydiert und selbst höchst explosiv ist. Im Handel kommen nur wässrige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd vor, die viel beständiger sind. Reine Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen sich ziemlich leicht, namentlich wenn sie aus dem Glas etwas Alkali aufnehmen; schwach mit Schwefelsäure angesäuert halten sie sich besser. Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd siehe Seite 299. Durch fein verteilte Edelmetalle, wie Silber und Platin, zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch in Wasser und Sauerstoff. Von diesem Verhalten wird bei der Katatypie Gebrauch gemacht.

Das Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ kann als Typus der Alkohole der organischen Chemie gelten. Bei diesen ist ein Atom Wasserstoff in $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ durch ein organisches Radikal, Methyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, Äthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, Propyl $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ usw. vertreten.

Methylalkohol (CH_3OH). Molekulargewicht = 32. Der Methylalkohol oder Holzgeist ist der chemisch einfachste Alkohol, er entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und bildet so einen Bestandteil des rohen Holzessigs, aus dem er durch Destillation mit Kalk gewonnen wird. Er bildet eine dem Alkohol sehr ähnliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,796 bei 20°, die bei 66° siedet und statt des Alkohols öfter in der Photographie verwendet wird, namentlich in den Ländern, in welchen ersterer infolge der Steuer hoch im Preise ist, z. B. in England.

Methylalkohol ist häufig mit Aceton, sowie verschiedenen teerigen Bestandteilen verunreinigt. Letztere wirken reduzierend auf Silbernitrat, sogar auf Bromsilber, deshalb darf für gewisse photographische Zwecke nur reiner Methylalkohol verwendet werden.

Der Methylalkohol besitzt ein für sehr viele Körper noch viel grösseres Lösungsvermögen als der gewöhnliche (Äthyl-) Alkohol. So lösen sich manche Sensibilisatoren, wie die Eosine und die Cyanine, in Methylalkohol viel leichter als in Äthylalkohol. Methylalkohol löst auch Pyroxylin sehr gut. Dasselbe tut ein Gemenge von Methyl- und Äthylalkohol.

In England wird der nicht gut schmeckende und riechende rohe

Methylalkohol zum Denaturieren des gewöhnlichen Alkohols angewendet. Solcher Alkohol kommt als „methylated spirit" vielfach in englischen Rezepten vor. Häufig werden diese ins Deutsche übersetzt und darin methylierter Spiritus vorgeschrieben, der dann vergeblich in deutschen Handlungen verlangt wird. Gewöhnlicher Alkohol tut dieselben Dienste.

Äthylalkohol (gewöhnlicher Alkohol) $C_2H_5OH = C_2H_6O$. Molekulargewicht = 46. — Der Alkohol ist nach dem Wasser für Photographen das wichtigste Lösungsmittel, er bildet als solches einen Hauptbestandteil des Kollodiums. Man kann ihn betrachten als Wasser, in dem ein Atom Wasserstoff durch C_2H_5 (Äthyl) vertreten ist $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Der Alkohol ist ein Kunstprodukt, das durch Gärung des Zuckers erzeugt wird, und im rohen Zustande als Spiritus noch eine beträchtliche Quantität Wasser, ausserdem höhere Alkohole (Fuselöle), Aldehyd und andere Substanzen enthält. Von diesen Verunreinigungen befreit man ihn durch wiederholte Destillation in besonders konstruierten Apparaten, er wird auf diese Weise so weit rektifiziert, dass er nur noch 3—4 % Wasser, also 96—97 % Alkohol enthält (sogenannter absoluter Alkohol). Man bezeichnet die Stärke des Spiritus nach seinem Prozentgehalt an reinem Alkohol. 90 grädiger Spiritus enthält z. B. 90 Volumen Alkohol, 10 Volumen Wasser. Will man den Alkohol ganz wasserfrei haben, so muss man ihn über eine wasserabsorbierende Substanz, wie gebrannten Kalk oder Natrium destillieren. Für photographische Zwecke genügt ein Alkohol von 95°.

Vollkommene Reinigung von Fuselölen und Aldehyden ist höchst wünschenswert, da diese sonst wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften Störungen in der photographischen Praxis (in Silberbädern) hervorrufen können. Man erkennt den Fuselgehalt am besten am Geruch, wenn man etwas Spiritus verdunsten lässt. Alkohol, welcher zur Herstellung von Kollodium oder im Gelatineemulsionsprozess benutzt werden soll, muss beim Erwärmen mit einigen Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung klar bleiben, auch darf sich derselbe bei Zusatz von Ammoniak nicht gelb färben. Alkohol, welcher längere Zeit in Fässern gelagert hat, ist oft für photographische Zwecke unbrauchbar durch die aus dem Holze extrahierten Harze usw.

Seit Einführung der Spiritussteuer kommt neben dem reinen versteuerten Alkohol auch denaturierter Spiritus, d. h. durch Zusatz gewisser Mittel ungeniessbar gemachter Alkohol zu billigerem Preis in den Handel. Als Denaturierungsmittel wird meist Pyridin benutzt.

Für viele photographische Zwecke ist der so denaturierte Alkohol nicht verwendbar, auch hat derselbe einen äusserst unangenehmen Geruch; war das zur Denaturierung verwandte Pyridin jedoch rein, so kann man mit solchem Alkohol unbedenklich selbst Kollodiumemulsionen ansetzen. Überhaupt ist ein denaturierter Alkohol, der ammoniakalische Silberlösung beim Stehen im Dunkeln nicht reduziert, für jede photographische Verwendung geeignet, selbst zum Sensibilisieren (Farbenempfindlichmachen) von Trockenplatten. Bei grösserem Bedarf können photographische Geschäfte von der Steuerbehörde auch mit Äther, Benzol oder rohem Methylalkohol denaturierten Alkohol erhalten.

Reiner Alkohol riecht angenehm, schmeckt brennend, hat bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0,79, er gefriert bei – 130° und siedet bei 78,3°. Das spezifische Gewicht wie der Siedepunkt steigen mit dem Wassergehalt, so dass man aus ersterem den Wassergehalt ermitteln kann. Zu dem Zwecke tariert man eine 100 *ccm* Mensur und bestimmt das Gewicht von 100 *ccm* Alkohol. Die am Schluss des Buches folgende Tabelle gibt den Alkoholgehalt für verschiedene spezifische Gewichte.

Einfacher als durch Wiegen ermittelt man die Stärke eines Alkohols durch ein Aräometer (Alkoholometer), welches den Prozentgehalt des untersuchten Alkohols direkt abzulesen gestattet. Beim Wiegen sowohl wie bei der Verwendung des Aräometers ist die Temperatur genau zu berücksichtigen. Die Zahlen einer Tabelle oder die Skala des Alkoholometers gelten immer nur für die angegebene Temperatur.

Der Alkohol verbrennt leicht; er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Beim Mischen von starkem Alkohol mit Wasser wird Wärme frei, die schon mit der Hand fühlbar ist. Das Volumen der Mischung ist kleiner, als die Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile. Mischt man z. B. 50 Volumen Alkohol und 50 Volumen Wasser, so ist das Volumen der Mischung nicht 100, sondern nur 97.

Wie das Wasser, so verbindet sich auch der Alkohol mit gewissen Salzen chemisch zu kristallisierbaren Substanzen, z. B. mit Chlorcalcium. Er löst viele Salze auf, im Durchschnitt jedoch nicht so leicht wie das Wasser, andererseits löst er jedoch viele in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Körper, z. B. Jod, Fette, Öle, Harz, Farbstoffe. Viele Gasarten absorbiert er kräftig.

Durch den Sauerstoff der Luft wird er unter Umständen oxydiert und dadurch Aldehyd und Essigsäure gebildet.

Mit Schwefelsäure erwärmt liefert er Ätherschwefelsäure, die mit überschüssigem Alkohol bei 140° den Äther liefert.

Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, sowie die übrigen sogenannten höheren Alkohole finden in der Photographie keine Anwendung, dagegen wird ein Derivat des Amylalkohols, das Amylacetat (Essigsäureamylester) vielfach benutzt. Dasselbe löst nämlich Collodiumwolle und Celluloid mit grösster Leichtigkeit; derartige Lösungen werden unter dem Namen „Zaponlack“ zum Lackieren von negativen und positiven Glasbildern angewandt. Das Amylacetat ist eine ölige Flüssigkeit von birnenartigem, zum Husten reizenden Geruch, welche sich mit Wasser nicht mischen lässt; leicht dagegen mit Alkohol und Äther.

Zur Herstellung der Rollfilms benutzen manche Fabriken eine Lösung von Zelluloid in Amylacetat. So kommt es, dass vielen Filmsorten der Geruch dieser Substanz anhaftet.

Glycerin $C_3H_8O_3$. Trotz seiner geringen Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Alkohol gehört das Glycerin chemisch in die Klasse der Alkohole. Es findet sich in den pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, die aus esterartigen Verbindungen von Glycerin mit verschiedenen „Fettsäuren“ bestehen. Man gewinnt das Glycerin durch Zersetzung von Fetten und Ölen; es bildet einen farblosen, dicken Sirup, welcher einen stark süssen Geschmack hat und leicht in Alkohol und Wasser löslich ist. Das Glycerin zieht an der Luft mit grosser Energie Wasser an und wird deshalb häufig benutzt, um das mit Rollen und Brüchigwerden verbundene völlige Austrocknen von photographischen Kollodium- oder Gelatineschichten zu verhindern. Im Entwickler wirkt das Glycerin verzögernd (s. S. 355).

Epichlorhydrin C_3H_5OCl, entsteht bei der Behandlung von Dichlorhydrin (aus Glycerin + HCl) mit Alkali. Das Epichlorhydrin bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, die bei 117° siedet. Spez. Gew. 1,20. Wegen seines ausgezeichneten Lösungsvermögens für Harze wurde das Epichlorhydrin von Valenta zur Herstellung von „Kaltlacken“ empfohlen.

Äther $C_4H_{10}O$. Dieser Körper wird durch Erwärmen von Alkohol mit Schwefelsäure dargestellt. Er destilliert dabei als eine eigentümlich riechende helle Flüssigkeit über, deren spezifisches Gewicht bei 0° = 0,736 ist, und die schon bei 35° siedet. Er verdunstet daher schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich und muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Der rohe Äther enthält noch Alkohol, Wasser und eigentümliche

Nebenprodukte. Den Alkoholgehalt erkennt man (wenn er beträchtlich ist) durch Schütteln mit einer gemessenen Quantität Wasser, welche dadurch an Volumen auffallend zunimmt, den Wassergehalt durch Schütteln mit wasserfreiem (weissem) Kupfervitriol, der dadurch blau wird, die sonstigen Verunreinigungen am Geruch des beim Verdunsten des Äthers bleibenden Rückstandes.

Guter Äther soll ohne jeden Rückstand verdampfen und wenigstens keine saure Reaktion hinterlassen.

Äther ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender russender Flamme.

Der Dampf des Äthers ist beträchtlich schwerer als Luft und kriecht förmlich auf Tischen oder am Fussboden entlang; so kommt es, dass häufig sogar durch weit entfernte Flammen Entzündung und Explosion erfolgt. Der Äther gehört daher zu den feuergefährlichsten Substanzen.

Anorganische Salze sind mit ganz geringen Ausnahmen in Äther nicht löslich, sehr leicht dagegen Fette und Öle. Auch Wasser löst sich ziemlich beträchtlich in Äther, während andererseits 10 Teile Wasser auch 1 Teil Äther zu lösen vermögen. Mit Alkohol mischt sich Äther in jedem Verhältnis. Eingeatmet bewirkt er Besinnungs- und Empfindungslosigkeit.

Chloroform ($CHCl_3$). Farblose, leicht flüchtige, betäubend wirkende Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruch. Spez. Gew. 1,53, Siedepunkt 61°. Das Chloroform ist trotz seiner grossen Flüchtigkeit nur sehr schwer brennbar. Man benutzt es zum Lösen von Kautschuk und im Asphaltkopierverfahren zur Herstellung der lichtempfindlichen Asphaltlösung.

Aceton ($CH_3-CO-CH_3 = C_3H_6O$). Das Aceton gehört chemisch in die Klasse der Ketone; es findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes. Aceton bildet eine wasserhelle, eigentümlich riechende Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar ist. Spez. Gew. 0,792. Siedepunkt 56,5°. Für Harze, Fette, Nitrozellulose und andere organische Substanzen ist das Aceton ein ausgezeichnetes Lösungsmittel.

In der Photographie wird das Aceton nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Zusatz zu Entwicklungslösungen anstatt des *Alkalis* verwandt, ohne dass es irgend welche basische (alkalische) Eigenschaften besitzt. Setzt man Aceton zu einer Entwicklerlösung, die neutrales Natriumsulfit enthält, so bildet sich Acetonbisulfit und etwas freies Alkali, das mit dem Hydroxylen der Entwicklungssubstanz reagiert unter Bildung von Phenolat.

$$2\,Na_2SO_3 + 2\,CH_3 - CO - CH_3 + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2}$$
$$= 2\,CH_3 - C(OH)SO_2Na - CH_3 + \underset{\text{Hydrochinonnatrium.}}{C_6H_4(ONa)_2}$$

Selbstverständlich verläuft dieser (umkehrbare) Prozess nicht annähernd quantitativ.

Wie aus der Reaktionsformel hervorgeht, wirkt das Aceton nur bei solchen Entwicklern als „Alkali", die Hydroxyl enthalten, d. h. bei den Phenolentwicklern.

In der Tat konstatierten die Gebr. Lumière und Seyewetz, die diese interessante Verwendung des Acetons fanden, dass Aceton weder mit Natriumsulfit noch mit Hydrochinon allein reagiert, sondern nur mit beiden Substanzen gleichzeitig (Eders Jahrb. 12, 112).

Das erwähnte Acetonbisulfit kommt seit einiger Zeit als Ersatzmittel des Natriumsulfits in den Handel (s. u.).

Chloralhydrat $CCl_3-CH(OH)_2$. Diese als Schlafmittel vielfach angewandte Substanz bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, schöne Kristalle. In der Photographie dient eine mit Chloralhydrat versetzte, flüssig bleibende Gelatinelösung als Klebmittel.

Benzol C_6H_6 (Steinkohlenbenzin). Spez. Gew. 0,88 bei 20°. Siedepunkt 80,5°. Das Benzol wird aus dem Steinkohlenteer gewonnen und bildet die ausserordentlich wichtige Muttersubstanz für die Herstellung des Anilins, unzähliger Farbstoffe, Medikamente und verschiedener photographischer Entwickler. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen eigentümlichen, von dem des Petroleumbenzins sehr verschiedenen Geruch besitzt. Beim Gefrierpunkte des Wassers erstarrt das Benzol zu farblosen Kristallen, die bei + 8° schmelzen. Benzol löst wie das Chloroform viele Harze, Öle und Fette und wird in der Photographie zum Lösen von Kautschuk und Asphalt sowie zur Herstellung von Mattlack benutzt.

Die Ähnlichkeit des Namens gibt häufig zu Verwechslungen mit dem gleich zu erwähnenden „Benzin" Veranlassung. Die beiden Substanzen werden am leichtesten durch ihr Verhalten gegen konzentrierter Salpetersäure unterschieden. Während diese Säure auf Petroleumbenzin nicht einwirkt, entsteht beim Vermischen von etwas Benzol mit Salpetersäure das sogenannte Nitrobenzol, das sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser als gelbliches, nach bitteren Mandeln riechendes Öl abscheidet.

Toluol C_7H_8 (Methylbenzol) findet sich neben Benzol im Steinkohlenteer. Das Toluol bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit

vom spez. Gew. 0,882 und vom Siedepunkte 110°. In seinem chemischen Verhalten ist das Toluol dem Benzol sehr ähnlich und wird auch in der Photographie ähnlich wie dieses verwandt.

Benzin (Ligroin, Petroleumbenzin). Unter diesen Bezeichnungen kommen Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} in den Handel, die durch fraktionierte Destillation aus dem Rohpetroleum abgeschieden werden. Die niedrigst siedende Fraktion wird als Petroleumäther bezeichnet (Siedepunkt 40—60°); eine etwas höher siedende als Petroleumbenzin oder schlechtweg Benzin (Siedepunkt etwa 70—90°) ein noch höher siedender Anteil als Ligroin (Siedepunkt 100—120°). Mit den Bezeichnungen und Siedepunkten wird es jedoch vielfach nicht so genau genommen. Alle diese Körper sind äusserst feuergefährlich, sie werden in der Photographie als Lösungsmittel für Harze, Asphalt u. dgl. benutzt.

Terpentinöl ist eine aus dem Harzsaft von Nadelhölzern gewonnene farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, vom spez. Gew. 0,86—0,87, vom Siedepunkte etwa 160°. Als Hauptbestandteil enthält das Terpentinöl einen Pinen genannten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$.

An der Luft absorbiert das Terpentinöl Sauerstoff und verharzt. Es löst Harze und Fette leicht und wird deshalb zur Bereitung von Firnissen usw. benutzt. In der Photographie findet es im Asphaltprozess und bei vielen anderen photomechanischen Druckverfahren Verwendung.

III. Säuren.

Es gibt in der Chemie eine Reihe von teils festen, teils flüssigen, teils luftförmigen Körpern, die sich durch einen sauren Geschmack und durch ihre Fähigkeit, blaues Lackmuspapier rot zu färben, auszeichnen.

Diese Körper, die man von alters her Säuren nennt, vereinigen sich mit basischen Stoffen, die wir später kennen lernen werden, und bilden die sogenannten Salze, in denen die Eigenschaften der Säure und der Base nicht mehr wiederzufinden sind. Alle Säuren enthalten Wasserstoff; die Salze entstehen dadurch, dass dieser Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt wird, z. B. HNO_3 Salpetersäure; $AgNO_3$ salpetersaures Silber (Silbernitrat).

Die Nomenklatur der hierher gehörigen Verbindungen ist sehr inkonsequent und vielfach falsch. So bezeichnet man z. B. nach

eingewurzeltem Sprachgebrauch das Kieseldioxyd als Kieselsäure; das Kohlendioxyd als Kohlensäure, das Schwefeldioxyd als schweflige Säure, das Chromtrioxyd als Chromsäure, obgleich alle diese Substanzen erst durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu wirklichen Säuren werden.

Die Salze entstehen aus den Säuren entweder durch Zusammenbringen der Säure mit einem Metall, wobei der Wasserstoff der Säure durch das Metall ersetzt und frei gemacht wird, z. B. $Na_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2$, oder durch Vereinigung der Säure mit einem Metalloxyd, wobei Wasser gebildet wird, z. B. $Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$.

Je nachdem das Molekül einer Säure ein oder mehrere Wasserstoffatome enthält, die durch Metalle ersetzt werden können, unterscheidet man ein- zwei- dreibasische Säuren usw.

a) anorganische Säuren.

Schwefelsäure (H_2SO_4). Molekulargewicht = 98.

Die im Handel vorkommende Schwefelsäure hat das spezifische Gewicht 1,83—1,84 und enthält etwa 92—95 % H_2SO_4. Sie bildet eine farblose (oder durch Verunreinigung mit organischen Substanzen leicht gefärbte) Flüssigkeit, siedet bei 330°, zieht mit grosser Energie Wasser aus der Luft an, mischt sich mit Wasser unter starker Erhitzung, und entzieht vielen wasserhaltigen Substanzen ihr Wasser. Organische Stoffe (Holz, Papier, Haut) werden davon zerstört. In der Photographie dient sie zum Ansetzen mancher Entwickler, zur Fabrikation der Kollodiumwolle; ferner gemeinschaftlich mit chromsaurem Kali zum Reinigen der Glasplatten.

Eine in ihrer Zusammensetzung der Formel H_2SO_4 genau entsprechende Säure kommt als Monohydrat in den Handel; diese Säure enthält also kein Wasser, darf aber nicht mit dem Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd (SO_3) verwechselt werden.

Die Schwefelsäure ist zweiwertig, d. h. sie enthält 2 Atome Wasserstoff, die durch 2 Atome einwertiger Metalle (Kalium, Natrium, Silber usw.) ersetzt werden können.

Um konzentrierte Schwefelsäure zu verdünnen, giesst man dieselbe langsam unter Umrühren in Wasser, niemals darf aber Wasser in die Schwefelsäure gegossen werden, da hierbei infolge der zu heftigen Reaktion explosionsartige Erscheinungen auftreten.

Die Schwefelsäure spielt in der chemischen Industrie eine ausserordentlich wichtige Rolle und wird in kolossalen Quantitäten verbraucht. Es gibt kaum eine chemische Substanz, zu deren Herstellung nicht direkt oder indirekt Schwefelsäure nötig wäre.

Von den Salzen der Schwefelsäure ist **für die Photographie von Wichtigkeit** das schwefelsaure Eisenoxydul oder **Ferrosulfat, das als** Entwickler im nassen Kollodiumverfahren Anwendung findet. Ferner ist das schwefelsaure Silberoxyd zu erwähnen, welches als Verunreinigung der Silberbäder nicht selten vorkommt und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht in Kristallen ausscheidet, die sich an die Platten setzen und Löcher veranlassen.

Ein besonders charakteristisches Salz der Schwefelsäure ist das durch seine Unlöslichkeit in Wasser und Säuren ausgezeichnete Baryumsulfat. Das Baryumsulfat fällt als weisser Niederschlag aus, wenn eine schwefelsäurehaltige Lösung mit Chlorbaryumlösung gemischt wird.

Salpetersäure NO_3H. Molekulargewicht = 63. Die Salpetersäure wird durch Erhitzen von Salpeter mit Schwefelsäure hergestellt und kommt hauptsächlich in drei Stärkegraden im Handel vor: die offizinelle Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,2 und enthält etwa 33 % HNO_3.

Die sogenannte konz. Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,41 und enthält etwa 68 % HNO_3; die rauchende Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,5 und enthält etwa 94 % HNO_3.

Reine Salpetersäure, die also kein Wasser enthält, kommt im Handel nicht vor, da sie äusserst zersetzlich ist. Die 68 %ige Säure siedet unzersetzt bei 120,5°.

Die Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab, dient daher als wichtiges Oxydationsmittel. Die meisten Metalle werden von der Salpetersäure oxydiert und dann unter Bildung salpetersaurer Salze gelöst; dabei wird die Salpetersäure zu Stickoxyd (NO) reduziert, das mit dem Sauerstoff der Luft rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) (NO_2) bildet. Im reinen Zustande benutzt man die Salpetersäure zum Auflösen des Silbers behufs der Höllensteindarstellung, ausserdem zum Ansäuern der Silberbäder. Die konzentrierte Säure dient in Gemeinschaft mit Schwefelsäure zur Fabrikation der Schiessbaumwolle. Häufig ist sie mit Schwefelsäure und Chlor bzw. Salzsäure verunreinigt. Man prüft sie auf beide, indem man sie verdünnt und mit salpetersaurem Silber oder mit salpetersaurem Baryt versetzt. Ersteres zeigt Chlor, letzeres Schwefelsäure an. Die unreine Salpetersäure des Handels benutzt man zum Plattenreinigen.

Das für die Photographie wichtigste ihrer Salze ist das salpetersaure Silberoxyd, Silbernitrat, dann das salpetersaure Uranoxyd (Uranylnitrat).

Die Salpetersäure zeichnet sich vor fast allen andern Säuren

dadurch aus, dass sie nur leicht lösliche Salze bildet, deswegen ist sie nicht so leicht wie andere Säuren durch Reagenzien nachzuweisen.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) HCl, Molekulargewicht = 36,5, spez. Gew. (Luft = 1) 1,26, ist in reinem Zustande ein Gas von stechendem Geruch, das beim Übergiessen von Kochsalz mit Schwefelsäure frei wird. Es löst sich sehr leicht in Wasser und bildet so die wässerige Salzsäure, die in der Chemie vielfach, seltener in der Photographie angewendet wird. Ein Liter Wasser vermag bei 0° 503 Liter (= 825 *g*) Chlorwasserstoffgas aufzunehmen. Eine so hergestellte Salzsäure raucht an der Luft sehr stark, weil sie fortwährend (bei Zimmertemperatur) Chlorwasserstoffgas verliert. Erhitzt man die Säure weiter, so gibt sie weiter Chlorwasserstoffgas ab, bis der Siedepunkt 110° erreicht ist, dann destilliert eine Säure von 20,3 % HCl. Die gewöhnliche rohe Salzsäure des Handels entspricht etwa dieser Konzentration, sie raucht nur schwach an der Luft und ist durch etwas Eisenchlorid meist gelb gefärbt. Reine Salzsäure ist völlig farblos.

In der Photographie dient die Salzsäure in sehr verdünntem Zustande besonders beim Auswaschen der Platinbilder zur Entfernung der Eisensalze. Die leicht oxydablen Metalle Eisen und Zink lösen sich leicht, Zinn etwas schwerer, in Salzsäure auf unter Bildung von Chlormetallen. Kupfer löst sich nur bei Luftzutritt langsam in Salzsäure, die edlen Metalle werden nicht angegriffen.

Phosphorsäure. H_3PO_4 (gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure) wird gewöhnlich aus Knochen (phosphorsaurem Kalk) hergestellt. Die im Handel vorhandene Phosphorsäure besteht meist aus einer mehr oder weniger dickflüssigen, farblosen Lösung. Dieselbe findet in der Photographie beschränkte Anwendung, z. B. beim Anilindruck und zur Herstellung von Platinbädern.

Die Phosphorsäure ist nicht giftig.

Borsäure. Die Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane, in gewissen Mineralien und in heissen Quellen, namentlich in Toskana. Sie bildet weisse, fettig sich anfühlende, schuppige Kristalle, die sich in etwa 30 Teilen Wasser lösen. In der Photographie ist die Borsäure als Zusatz zu Tonfixierbädern empfohlen worden. Kristallisierte Borsäure lässt sich ihrer eigentümlichen Beschaffenheit wegen sehr schwer pulverisieren, man feuchtet sie zweckmässig beim Zerreiben mit Äther an.

Schweflige Säure H_2SO_3. Eine Säure dieser Zusammensetzung ist nicht bekannt, sondern nur die sogenannte wässrige schweflige

Säure, die entsteht, wenn man Schwefeldioxydgas (meist fälschlich schweflige Säure genannt) in Wasser einleitet. Auch die mit irgend einer stärkeren Säure versetzten Lösungen von Natriumsulfit und Natriumbisulfit enthalten schweflige Säure, die sich durch ihren stechenden Geruch zu erkennen gibt. In der Photographie spielen nur die später zu besprechenden Salze der schwefligen Säure eine wichtige Rolle; die freie schweflige Säure dient zuweilen zur Zerstörung der Gelbfärbung bei mit Pyrogallol oder Hydrochinon entwickelten Gelatineplatten.

b) organische Säuren.

Ameisensäure CH_2O_2 findet sich in freiem Zustande in den Ameisen, in den Haaren der Brennessel und in verschiedenen tierischen Sekreten. Technisch wird sie durch Zersetzung von Oxalsäure oder durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf erhitzten Natronkalk gewonnen. Sie bildet eine wasserhelle, der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit, welche bei 99° siedet und in der Kälte erstarrt. Sie riecht durchdringend sauer und erzeugt Blasen auf der Haut. Silberoxyd oder -Nitrat und Quecksilberoxyd sowie salpetersaures Quecksilberoxydul werden durch Erwärmen mit Ameisensäure zu Metall reduziert. In der Photographie benutzt man die Ameisensäure zuweilen statt der Essigsäure im Entwickler.

Die Salze der Ameisensäure heissen Formiate.

Essigsäure ($C_2H_4O_2$) kommt in reinem Zustande unter dem Namen Eisessig im Handel vor und bildet so eine wasserhelle, stark sauer riechende Flüssigkeit, die bei 15° schon fest wird und weisse Kristalle bildet. Siedepunkt 118°. Sie mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Essigsäure bildet sich bei der Oxydation des Alkohols, der sich dabei zuerst in Aldehyd (C_2H_4O) verwandelt, welcher durch weitere Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht.

Essigsäure wird als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodiumprozess angewendet, und wirkt hier einerseits verlangsamend auf die Reduktion des Silbers, andererseits vermittelt sie die Adhäsion an die Kollodiumschicht, d. h. das leichtere Überfliessen des Entwicklers.

Essigsaures Silberoxyd (Silberacetat) bildet sich oft in Silberbädern durch Oxydation des darin enthaltenen Alkohols, es ist ein schwer lösliches Salz, welches sich leicht in Nadeln ausscheidet, an die Platten setzt und hier spiess- und kreuzförmige Flecke veranlasst.

Eisessig ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Gelatine. Ein Teil Gelatine löst sich in fünf Teilen Eisessig. Derartige Lösungen

kommen vielfach als „Universalkitt“ oder dgl. in den Handel. Gemenge von Alkohol und Eisessig vermögen auch Pyroxylin zu lösen.

Die essigsauren Salze heissen Acetate.

Milchsäure $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ entsteht bei der Zersetzung von Zucker durch besondere Mikroorganismen (Milchsäuregärung) und findet sich daher in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken usw. Sie bildet eine stark und rein sauer schmeckende farblose oder gelbliche dickliche Flüssigkeit, die zuweilen als Zusatz zu Tonbädern Verwendung findet. Ihre Salze heissen Lactate.

Oxalsäure. $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H-CO_2H + 2H_2O$. Besteht aus durchsichtigen prismatischen, in trockner Luft leicht verwitternden Kristallen, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Dieselbe kommt auch unter dem Namen „Zuckersäure“ in den Handel und ist sehr giftig.

Die freie Oxalsäure wird im Platindruckverfahren zum Ansäuern der Sensibilisierungs- und Entwicklungslösungen benutzt, wichtiger ist jedoch die Verwendung des Kaliumoxalats zur Bereitung des Eisenoxalatentwicklers.

Wir lernten die Oxalsäure und verschiedene ihrer Salze schon im ersten Teile als sehr lichtempfindlich kennen, namentlich das Ferrioxalat und seine Doppelsalze spielen eine sehr wichtige Rolle in der Platinotypie und in der Kallitypie.

Weinsäure $C_4H_6O_6 = CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. Die Weinsäure wird aus dem Weinstein (sauren weinsauren Kali) gewonnen, sie bildet durchsichtige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle. Ihre Salze heissen Tartrate.

Zitronensäure $C_6H_8O_7 + H_2O$ wird aus Zitronensaft hergestellt und gleicht in allen ihren Eigenschaften der Weinsäure. Die beiden Säuren werden am leichtesten dadurch unterschieden, dass die Weinsäure in konzentrierter Lösung mit essigsaurem Kali einen schwer löslichen Niederschlag von Weinstein gibt, was die Zitronensäure nicht tut. Die Salze der Zitronensäure heissen Citrate. In der Photographie werden die beiden Säuren hauptsächlich als Verzögerer im Entwicklungs- und Verstärkungsprozess, sowie zur Herstellung haltbarer Chlorsilberauskopierpapiere benutzt. Das Ferrizitrat (s. d.) ist sehr lichtempfindlich und wird im Eisenblaudruckverfahren vielfach angewendet.

IV. Basen und Salze.

Eine grosse Zahl von Metalloxyden zeigt Eigenschaften, die denen der im vorigen Kapitel beschriebenen Säuren geradezu entgegengesetzt sind. Sie färben das durch Säuren gerötete Lakmuspapier wieder blau und vernichten, einer Säure zugesetzt, den sauren Geschmack derselben vollständig, indem sie sich mit der Säure chemisch verbinden. Diese chemischen Verbindungen zwischen Säuren und Metalloxyden nennt man Salze, und weil die Metalloxyde die Basis dieser Salze bilden, nennt man erstere Basen.

Ein solches Metalloxyd ist beispielsweise das Natriumoxyd dessen Hydrat (Verbindung mit Wasser) unter dem Namen Ätznatron bekannt ist.

Setzt man dieses zu Schwefelsäure, so verbinden sich beide unter starkem Erhitzen. Fügt man zu einer gegebenen Quantität der Säure so lange Natronlösung, bis diese nicht mehr sauer reagiert d. h. bis blaues Lakmuspapier von der Mischung nicht mehr rot gefärbt wird, so erhält man das schwefelsaure Natron, ein Salz, das sich schon durch den Geschmack wesentlich von seinen Bestandteilen unterscheidet, und das beim Abdampfen der Flüssigkeit in weissen Kristallen anschiesst. Man nennt dieses Salz im gewöhnlichen Leben Glaubersalz. Es reagiert neutral, d. h. verändert weder das blaue noch das rote Lakmuspapier.

In dieser Weise benutzt man in der Photographie neben Ätznatron (nicht zu verwechseln mit dem unterschwefligsauren Natron, das vielfach der Kürze halber nur „Natron“ genannt wird) noch eine Reihe ähnlicher Körper zum Abstumpfen saurer Flüssigkeiten, so z. B. Ätzkali, Ätzammoniak. Man nennt diese Körper Alkalien.

Diese zeigen die oben erwähnten Eigenschaften: alkalische Reaktion auf Lakmus, laugenhaften Geschmack und grosse Verwandtschaft zu Säuren im ausgesprochensten Masse. Es gibt aber neben diesen noch viele andere Metalloxyde, die ähnliche Eigenschaften zeigen; so der gebrannte Kalk (Ätzkalk). Alle diese wirken auch auf Lakmuspapier, ihre Salze reagieren neutral und sind starke Basen. Andere Metalloxyde, wie Zinkoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd wirken nicht mehr auf Lakmuspapier, dennoch geben sie mit Säuren Salze, die jedoch nicht neutral, sondern sauer reagieren; man nennt diese Metalloxyde, weil sie die saure Reaktion nicht abzustumpfen vermögen, schwache Basen. Solche sauer reagierende Salze sind z. B. Eisenvitriol, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Bromkadmium.

Wie es schwache Basen gibt, die nicht imstande sind, starke Säuren zu neutralisieren, so gibt es umgekehrt auch schwache Säuren, die nicht imstande sind, die alkalische Reaktion starker Basen zu neutralisieren. So z. B. die Kohlensäure, die Essigsäure, die Phosphorsäure, die Borsäure.

Daher haben wir eine Reihe von Salzen: kohlensaures, phosphorsaures, borsaures Kali, Natron und Ammoniak, die nicht neutral, sondern alkalisch reagieren. Versetzt man diese mit einer stärkeren Säure, so werden die schwachen Säuren ausgetrieben, und die stärkere Säure verbindet sich mit der Basis. Tröpfelt man z. B. zu Salpetersäure kohlensaures Natron, so entweicht das gasförmige Kohlendioxyd unter Brausen, und es entsteht salpetersaures Natron. Daher können solche alkalisch reagierende Salze gerade so wie reine Alkalien zum Abstumpfen von Säuren verwendet werden.

Wie wir ein- zwei- und dreibasische Säuren unterscheiden, je nachdem dieselben ein oder mehrere Wasserstoffatome enthalten, die durch Metalle ersetzt werden können, (s. S. 261) so unterscheiden wir auch ein-, zwei-, drei- usw. wertige Basen. Solche Elemente, deren Atome nur ein Wasserstoffatom einer Säure (oder des Wassers) vertreten können, heissen einwertig, z. B. Kalium, Natrium, Silber, Kaliumoxyd = K_2O; Kaliumsulfat = K_2SO_4; Kaliumphosphat = K_3PO_4.

Ein Atom eines zweiwertigen Elements vermag zwei Wasserstoffatome zu vertreten. Solche Elemente sind z. B. Zink, Calcium, Calciumoxyd = CaO; Calciumsulfat = $CaSO_4$; Calciumphosphat = $Ca_3(PO_4)_2$. Hier ersetzen also drei Calciumatome die sechs Wasserstoffatome von zwei Molekülen Phosphorsäure. Ein Beispiel eines dreiwertigen Elements ist das Aluminium: Aluminiumoxyd = Al_2O_3; Aluminiumsulfat = $Al_2(SO_4)_3$. Aluminiumphosphat = $AlPO_4$.

Manche Elemente treten je nach ihren Oxydationsstufen in verschiedenen Wertigkeiten auf; so ist das Eisen in den Eisenoxydulverbindungen (Ferroverbindungen) zweiwertig, in den Eisenoxydverbindungen (Ferriverbindungen) dreiwertig, z. B. Ferrooxyd = FeO, Ferrioxyd = Fe_2O_3. Ferrosulfat = $FeSO_4$ Ferrisulfat = $Fe_2(SO_4)_3$. Das Zinn ist in den Stannoverbindungen zweiwertig, in den Stanniverbindungen vierwertig, z. B. Stannochlorid = $SnCl_2$; Stannichlorid $SnCl_4$.

Die Nomenklatur der Salze liegt sehr im argen, Wir finden neben den alten Bezeichnungen wie salpetersaures Silberoxyd oder schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Silber und Silbernitrat, Eisen-

oxydulsulfat und Ferrosulfat. Saures schwefelsaures Kali wird als Kaliumdisulfat oder Kaliumbisulfat bezeichnet, Bromkalium als Kaliumbromür, Kaliumbromid oder gar als Bromkali. Letzterer Ausdruck sollte vermieden werden, da das Wort „Kali" füglich nur den sauerstoffhaltigen Salzen zukommt.

Wenn man gezwungen ist, sich die zur Bereitung eines photographischen Präparates nötigen Chemikalien bei einem Drogisten zu kaufen, der mit der chemischen Nomenklatur nicht vertraut ist. so sollte man sich selbst über die eventuellen synonymen Bezeichnungen orientieren, um vor Irrtümern bewahrt zu sein.

„In einem Rezept ist „Jod" vorgeschrieben; mein Chemikalienlieferant fragt, ob „sublimiertes Jod" oder „Jodkali" gemeint sei." — Solche Anfragen, die man leider oft genug in den Briefkästen der photographischen Fachblätter lesen kann, beweisen wie schlecht es mit den chemischen Kenntnissen der meisten Photographierenden bestellt ist. Und es ist doch nur das ABC der chemischen Wissenschaft, das sich der Photograph anzueignen braucht.

A. Die Verbindungen der Alkalimetalle.

Kalium. Das Element Kalium, das durch den elektrischen Strom aus Ätzkali oder Chlorkalium abgeschieden werden kann, bildet ein silberweiss glänzendes, weiches, sehr leichtes Metall (spez. Gew. 0,865). An der Luft oxydiert es sich sehr schnell zu Kaliumoxyd K_2O (Kali); mit Wasser zusammengebracht entzündet sich das Kalium sofort und verbrennt mit violetter Flamme, indem es dem Wasser den Sauerstoff entzieht und den Wasserstoff frei macht, der sich bei der hohen Reaktionstemperatur sofort entzündet.

Kaliumhydroxyd KOH (Ätzkali) ist eine äusserst starke Base. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, zieht mit grosser Energie Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, mit welcher es sich zu kohlensaurem Kali verbindet, es zerfliesst dann und braust mit Säuren. Mit vielen Metallsalzen gibt das Ätzkali Niederschläge, indem es das Metalloxyd ausfällt und sich mit der Säure verbindet. Versetzt man z. B. salpetersaures Silberoxyd mit Kalilauge, so wird das Silberoxyd niedergeschlagen, und salpetersaures Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Zuweilen löst sich das zunächst abgeschiedene Metalloxyd in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auf. Das Ätzkali greift die Haut sehr stark an, ebenso viele organische Substanzen, z. B. Eiweiss, Leder, Leim, und gibt mit Fetten und Harzen die sogenannten Seifen. Im Handel kommt das Ätzkali meist

in Form weisser Stangen vor, die gewöhnlich Wasser und etwas Kaliumkarbonat enthalten und in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen. Die wässrige Lösung des Ätzkalis wird Kalilauge genannt. In der Photographie wird das Ätzkali als Zusatz zu sehr kräftigen chemischen Entwicklern benutzt. Jedoch wird dazu mit gleichem Vorteil das Ätznatron verwendet. Unter den Salzen des Kalis sind erwähnenswert:

Kaliumkarbonat K_2CO_3 (kohlensaures Kali, Potasche) findet sich in der Holzasche, wird jetzt aber meistens aus dem in Stassfurt gewonnenen Chlorkalium dargestellt. Es bildet eine weisse, krümlige Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und zerfliesst und deshalb in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden muss.

In Wasser ist das Kaliumkarbonat äusserst leicht löslich, die Lösung wird wie alle alkalischen Lösungen am besten in mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt, da Glasstopfen meist nach kurzer Zeit unlösbar fest mit dem Flaschenhals verkittet werden. In der Photographie wird das Kaliumkarbonat vielfach in den alkalischen Entwicklern (Hydrochinon, Pyrogallol, Eikonogen) benutzt. Rohe Pottasche ist für diesen Zweck nicht gut verwendbar, weil dieselbe stark mit Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, welche beide auf die Entwicklung verzögernd einwirken, verunreinigt ist.

Kaliumnitrit KNO_2 (salpetrigsaures Kali) wird durch Erhitzen von Salpeter mit Blei hergestellt. Es kommt gewöhnlich in Stangenform in den Handel und ist wie das kohlensaure Kali hygroskopisch.

Beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Kaliumnitrits mit Salz- oder Schwefelsäure entweichen sehr giftige rote Dämpfe von N_2O_3. In der Photographie wird das Kaliumnitrit zur Herstellung haltbaren, gesilberten Albuminpapiers benutzt. Im ersten Teil wurde es im Abschnitt „chemische Sensibilisatoren“ erwähnt.

Kaliumnitrat KNO_3 Salpetersaures Kali oder Kalisalpeter, farblose, durchsichtige Kristalle, oder feines, weisses Kristallpulver. Gibt mit Magnesiumpulver eine leicht brennbare Mischung, die zu Zeitlicht- und Blitzlichtpulver verwandt wird.

Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5 = K_2SO_3 + SO_2$ kommt unter dem Namen Kaliummetabisulfit in den Handel. Dasselbe entsteht durch Übersättigen einer konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat mit schwefliger Säure. Es bildet harte farblose Kristalle, die sich nicht ganz leicht in Wasser lösen, vor anderen sauren Sulfiten aber den Vorzug einer grossen Luftbeständigkeit haben. Mischt man 95 Teile entwässertes Fixiernatron (s. d.) mit fünf Teilen fein gepulvertem

Kaliummetabisulfit, so erhält man das sogenannte **saure Fixiersalz** des Handels.

Kaliumpersulfat KSO_4 entsteht bei der Elektrolyse einer Kaliumsulfatlösung. Das Kaliumpersulfat kommt unter dem Namen „Anthion" in den Handel und bildet ein weisses in kaltem Wasser schwer lösliches Salz. Es dient zur Zerstörung des Fixiernatrons in Negativen und Papierbildern (s. Eders Jahrb. 9, 268). Zu ähnlichen Zwecken dient das Kaliumperkarbonat.

Kaliumchlorat $KClO_3$ (Chlorsaures Kali) entsteht beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse Lösung von Ätzkali oder Potasche. Es bildet glänzende Kristallblättchen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das chlorsaure Kali ist ein starkes Oxydationsmittel, welches seinen Sauerstoff sehr leicht abgibt. Man benutzt dasselbe im Platinprozess als Zusatz zur Sensibilisierungslösung, wodurch brillantere Kopien erzielt werden. Seine Hauptanwendung findet das Kaliumchlorat jedoch bei der Herstellung von Magnesiumblitzpulver. Es bildet mit brennbaren Substanzen sehr leicht entzündliche und explosive Gemische; deshalb ist bei der Behandlung des chlorsauren Kalis Vorsicht geboten.

Kaliumperchlorat $KClO_4$ (Überchlorsaures Kali) bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen von Kaliumchlorat. Das Kaliumperchlorat ist in Wasser sehr schwer löslich und wird zur Herstellung von Blitzpulver verwandt. Während Kaliumchlorat beim Erwärmen mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlor zersetzt wird, bleibt das Perchlorat dabei unverändert.

Bromkalium KBr (Kaliumbromid) bildet weisse, schwere würfelförmige Kristalle, die sich sehr leicht in Wasser, aber sehr schwer in Alkohol lösen. Ein Teil braucht 750 Teile Alkohol und 1700 Teile Alkoholäther zur Lösung, so dass es sich ausscheidet, wenn eine gesättigte alkoholische Jodkaliumlösung mit der Lösung eines Brommetalles, z. B. Bromkadmium, versetzt wird. Gegenwart von Kadmiumsalzen befördert die Löslichkeit in Alkohol.

Die schwierige Löslichkeit des Bromkaliums in Alkohol erschwert die Anwendung desselben bei der Herstellung von Bromsilberkollodium. Dagegen wird Bromkalium fast ausschliesslich bei der Herstellung von Gelatineemulsion benutzt. Eine 10%ige Bromkaliumlösung dient als Verzögerer bei der Entwicklung von Bromsilbergelatine- und Kollodiumplatten.

Kaliumjodid KJ (Jodkalium) gleicht in seinem Aussehen dem Bromkalium, besitzt aber ein noch höheres spez. Gewicht als dieses

und ist in Wasser noch leichter löslich. Bei 12° C. löst sich 1 Teil Jodkalium in 0,735 Wasser.

Um Jodkalium und Bromkalium zu unterscheiden, versetzt man z. B. die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte konzentrierte Lösung des zu prüfenden Salzes mit etwas Natriumnitrit oder Kaliumbichromat. Aus der Jodkaliumlösung wird dadurch schwarzes festes Jod abgeschieden. Eine Jodkaliumlösung löst Jod in beträchtlicher Menge auf. Alkohol löst KJ nur schwer, 1 Teil KJ erfordert nach Eder 68,3 Teile Alkohol von 0,794 spez. Gew. und 120 Teile Alkoholäther (1 Vol. + 1 Vol.) zur Lösung.

In Methylalkohol ist das Jodkalium viel leichter löslich.

Heutzutage wird das Jodkalium sehr rein in den Handel gebracht. Im festen Zustande verändert es sich nicht im Lichte; in Wasser gelöst, wird es aber im Lichte bald gelb gefärbt unter Freiwerden von Spuren von Jod.

Man stellt das Jodkalium jetzt meistens aus Jodeisen dar, indem man eine Lösung desselben mit kohlensaurem Kali versetzt; es fällt dann Eisenkarbonat nieder, während Jodkalium in Lösung bleibt und zum Kristallisieren gebracht werden kann.

Das Jodkalium dient als Zusatz zur Bromsilbergelatineemulsion. Wir erwähnten im I. Teil, dass eine geringe Beimengung von Jodsilber zur Bromsilberemulsion günstig wirkt. Ferner dient das Jodkalium zur Herstellung des Jodquecksilberverstärkers. Zum Jodieren des Kollodiums für das nasse Verfahren benutzt man zweckmässig andere in Alkohol leichter lösliche Jodverbindungen.

Kaliumcyanid KCN (Cyankalium) wird durch Schmelzen von trockenem kohlensaurem Kali mit getrocknetem Blutlaugensalz dargestellt. Es bildet sich hierbei Cyankalium, cyansaures Kali und Eisen; letzteres setzt sich bald ab, so dass man das geschmolzene Salz in Formen giessen kann. Die Beimengung von cyansaurem Salz schadet nicht. Setzt man während des Schmelzens Kohle zu, so erhält man ein cyansäurefreies Salz, das jedoch mit Kohle verunreinigt ist. Das Cyankalium ist ein weisses Salz, höchst giftig, reagiert alkalisch, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist, zerfliesst an der Luft, riecht dann nach Blausäure, indem es durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Es hält sich in wässeriger Lösung nicht lange, sondern zersetzt sich in Ammoniak und ameisensaures Kali. Das Cyankalium hat grosse Neigung, Doppelcyanüre zu bilden. Darauf beruht die Löslichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in Cyankaliumlösung, eine Eigenschaft, durch welche es für den Photographen als Fixiermittel wichtig wird.

Man benutzt es nämlich, um das in den **Kollodiumplatten zurückgebliebene Jodsilber und Bromsilber nach Vollendung des Bildes zu** entfernen. Es bildet sich hierbei **Kaliumsilbercyanür** ($2 KCN + AgJ = KJ + AgCN, KCN$), welches in Wasser löslich ist.

Das Bild wird beim Fixieren mit Cyankalium leicht ein wenig angegriffen, weil nämlich Cyankalium das metallische Silber beim Zutritt des Sauerstoffs der Luft auflöst.

$$2 Ag + 4 KCN + O + H_2O = 2 AgCN, KCN + 2 KOH.$$

Durch Zusatz von etwas Natriumsulfit zur Cyankaliumlösung wird die Auflösung des Silbers vermieden.

Auch andere Metalle werden von Cyankaliumlösung angegriffen. Zink, Eisen, Nickel, Kupfer werden unter Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst.

Kadmium, Silber, Gold lösen sich beim Zutritt der Luft, wie oben angegeben; Zinn, Quecksilber und Platin werden nicht angegriffen.

Wegen seiner enormen Giftigkeit ist das Cyankalium im Fixierprozess allgemein durch das Natriumthiosulfat ersetzt worden und findet nur noch im nassen Verfahren beim Fixieren von Jodsilberplatten Anwendung, weil das Jodsilber in Natriumthiosulfat gar zu schwer löslich ist.

Schwefelcyankalium $CNSK$ (Sulfocyankalium, Rhodankalium) wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Cyankalium erhalten. Es bildet durchsichtige, in Wasser äusserst leicht lösliche, zerfliessliche Kristalle. Es löst sich auch leicht in Alkohol und färbt Eisenoxydlösungen intensiv blutrot. Mit Silberlösungen gibt es einen weissen Niederschlag von Rhodansilber, der sich im Überschuss des Rhodankaliums zu einem Doppelsalze auflöst, das durch viel Wasser zersetzt wird. Ebenso löst Rhodankalium Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber auf. Man hat es deshalb zum Fixieren verwenden wollen; bis jetzt ohne sonderlichen Erfolg. Es wird zuweilen anstatt des Rhodanammoniums (s. d.) als Zusatz zu Goldtonbädern benutzt.

Kaliumoxalat $K_2C_2O_4 + H_2O$ (neutrales oxalsaures Kali). Dieses Salz (nicht zu verwechseln mit saurem oxalsaurem Kali, welches auch Kleesalz genannt wird) bildet farblose Kristalle, welche sich an der Luft nicht verändern und in drei Teilen Wasser löslich sind. Dasselbe wird in grossen Quantitäten zur Herstellung des Eisenoxalatentwicklers und zum Entwickeln von Platinpapier benutzt. Reines oxalsaures Kali muss sich in destilliertem Wasser ohne Rückstand lösen.

Die Lösung soll neutral oder schwach sauer, aber nicht alkalisch reagieren.

Brunnen- oder Wasserleitungswasser darf zum Lösen des oxalsauren Kalis nicht benutzt werden, weil dasselbe infolge seines Kalkgehaltes einen unlöslichen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk gibt.

Kaliumcitrat, $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$ neutrales zitronensaures Kali entsteht beim Neutralisieren von Zitronensäure mit Ätzkali oder kohlensaurem Kali und Eindampfen der Lösung. Es bildet leicht zerfliessliche Kristallnadeln. Versetzt man eine Silbernitratlösung mit zitronensaurem Kali, so fällt ein weisser Niederschlag von zitronensaurem Silber aus. Man verwendet zitronensaures Kali zur Anfertigung haltbarer Silberkopierpapiere, ferner wurde das Salz als Zusatz zur Bromsilbergelatineemulsion empfohlen.

Natrium Na. Das Natriummetall, das durch Elektrolyse von Kochsalz oder Ätznatron hergestellt wird, gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Kalium, verbrennt jedoch nicht mit violetter, sondern mit gelber Flamme.

Natriumhydroxyd NaOH (Ätznatron) ist in seinem Verhalten dem Ätzkali sehr ähnlich und dient wie dieses zur Herstellung höchst energischer Entwicklerlösungen.

Das Ätznatron zerfliesst wie das Ätzkali an feuchter Luft, die Lösung wird jedoch nach einiger Zeit wieder fest, indem sie Kohlensäure aus der Luft anzieht und das Ätznatron in kohlensaures Natron (Soda) übergeht. Dadurch unterscheidet sich das Ätznatron vom Ätzkali.

Natriumkarbonat Na_2CO_3 (kohlensaures Natron, Soda). Dieses sehr bekannte und wichtige Salz kommt entweder in farblosen, an der Luft leicht verwitternden Kristallen im Handel vor, die 10 Moleküle Kristallwasser enthalten oder unter der Bezeichnung kalzinierte Soda im wasserfreien Zustande. Die Soda wird im chemischen Grossbetrieb in kolossalen Mengen und meist in vorzüglicher Reinheit dargestellt. Eine Verunreinigung mit Natriumsulfat erkennt man leicht, wenn man das Salz mit chemisch reiner Salpetersäure neutralisiert und dann Baryumnitrat hinzufügt. Ein weisser Niederschlag deutet auf Schwefelsäure, Kochsalz findet man durch Zusatz von Silberlösung zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung, indem sich dann weisses Chlorsilber bildet.

Das kohlensaure Natron löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, die Lösung reagiert alkalisch und braust auf bei Zusatz

von Säuren. Setzt man die Lösung zu Metallsalzen, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Metalloxyd; so bildet sich z. B. beim Versetzen von salpetersaurem Silberoxyd mit kohlensaurem Natron ein weissgelber Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd (Silberkarbonat).

Man verwendet das reine kohlensaure Natron zum Neutralisieren von Silber- und Goldbädern, sowie als Zusatz zu Entwicklerlösungen. Man beachte, dass 286 *g* kristallisierte Soda 106 *g* wasserfreier Soda entsprechen; 100 *g* krist. Soda also = 37 *g* wasserfreie.

Natriumbikarbonat $NaHCO_3$ (doppelt oder zweifach kohlensaures Natron) entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxyd (CO_2) auf eine konz. Sodalösung. Das Natriumbikarbonat reagiert nur schwach alkalisch und ist in Wasser viel schwerer löslich als Soda. Es braust mit Säuren viel stärker als diese und wird zum Abstumpfen der überschüssigen Säure in Goldbädern, oder als Verzögerer bei gewissen Entwicklern verwendet, die Ätznatron [oder ein Phenolat (s. d.)] enthalten.

Durch den Zusatz von Bikarbonat geht das sehr energisch wirkende Ätznatron in schwächer wirkende Soda über:

$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Natriumnitrit $NaNO_2$ (salpetrigsaures Natron) ist in seinen Eigenschaften dem Kaliumnitrit sehr ähnlich, jedoch weniger hygroskopisch, und wird zu gleichen Zwecken wie dieses benutzt.

Natriumnitrat $NaNO_3$ (salpetersaures Natron, Chilisalpeter) kommt in kubischen Kristallen im Handel vor und findet in der Photographie eine untergeordnete Anwendung als Zusatz zu Positiv-Silberbädern. Da es aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, (hygroskopisch ist) kann es zu Blitzpulvergemischen nicht benutzt werden.

Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ (schwefligsaures Natron). Dieses Salz, das eine wichtige Rolle in der Photographie spielt, entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure (oder richtiger Schwefeldioxyd) in eine Lösung von kohlensaurem Natron bis zur Neutralisation, wobei sich schwefligsaures Natron und Kohlensäure bilden. Dasselbe kommt gewöhnlich in grossen Kristallen, welche 50 % Kristallwasser enthalten oder auch als wasserfreies Salz in Form eines feinen Kristallmehls in den Handel. An der Luft verwittert das kristallisierte schwefligsaure Natron rasch, d. h. es verliert sein Krystallwasser und zerfällt zu einem feinen, mehlartigen Pulver, wobei es sich gleichzeitig zum grossen Teil durch den Sauerstoff der Luft zu Natriumsulfat Na_2SO_4 oxydiert. Es muss daher stets in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Das Natriumsulfit ist ein sehr starkes Desoxydationsmittel, d. h. es zieht mit grösster Energie Sauerstoff an sich, mit welchem es sich zu schwefelsaurem Natron verbindet. Aus diesem Grunde wirkt es konservierend auf Pyrogallol-, Hydrochinon- und Eikonogenlösungen. So hält sich z. B. eine Pyrogallollösung bei Zusatz von schwefligsaurem Natron lange Zeit, während sie ohne dieses in wenigen Tagen durch Oxydation braun und unbrauchbar wird. Man pflegt deshalb die organischen Entwickler stets mit Natriumsulfit zu versetzen.

Das verwitterte Salz sollte nicht hierzu benutzt werden, da dasselbe eine grosse Menge Natriumsulfat enthält, welches in keiner Weise konservierend auf den Entwickler, wohl aber stark verzögernd auf die Entwicklung einwirkt.

Das wasserfreie Natriumsulfit ist viel haltbarer und sollte stets dem kristallisierten Salz vorgezogen werden. 100 *g* kristallisiertes Natriumsulfit sind genau gleich 50 *g* wasserfreiem Salz.

Die Qualität des Natriumsulfits ist von grossem Einfluss auf die Eigenschaften eines anzusetzenden Entwicklers. Man prüft das Salz, indem man eine kleine Menge in destilliertem Wasser löst und mit verdünnter reiner Salzsäure übersättigt; die stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung soll mit Chlorbaryum nur eine schwache Trübung geben (etwas Natriumsulfat enthält das Sulfit stets). Entsteht eine starke weisse Fällung, so ist das Sulfit als unbrauchbar zu verwerfen.

Natriumbisulfit $NaHSO_3$ (saures schwefligsaures Natron) wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wässerige Lösung von Natriumsulfit hergestellt. Das saure schwefligsaure Natron wird gewöhnlich nicht in fester Form, sondern für technische Zwecke in konzentrierter Lösung, die meist einen Überschuss von schwefliger Säure enthält, unter dem Namen „saure Sulfitlauge“ oder Natriumbisulfitlösung in den Handel gebracht. Man benutzt dieselbe als Zusatz zu Fixierbädern sowie zum Klären von Negativen, welche durch Pyrogallolentwickler gelb geworden sind; sie enthält meist etwa 30—35 % $NaHSO_3$. Wenn die Bisulfitlauge nicht erhältlich ist, kann man ein entsprechendes Präparat herstellen, indem man eine Lösung von 100 *g* wasserfreiem Natriumsulfit mit 38 *g* konzentrierter Schwefelsäure versetzt; man erhält so etwa 80 *g* $NaHSO_3$.

Aceton-Natriumbisulfit $(CH_3)_2\,C(OH)\,SO_3\,Na + H_2O$ (Acetonsulfit). Diese Verbindung entsteht beim Schütteln von Aceton mit Natriumbisulfitlösung. Sie kommt in schneeweissen, in Wasser äusserst leicht löslichen Blättchen in den Handel. 1 *g* Acetonsulfit

soll nach Angabe der Fabrikanten 6—8 *g* Natriumsulfit entsprechen: in der Tat ist 1 *g* Acetonsulfit = 0,7 *g* wasserfreiem Natriumsulfit = etwa 0,6 *g* Natriumbisulfit. Die wunderbaren Wirkungen, die namentlich von Precht diesem Präparat zugeschrieben werden, beruhen einzig auf seinen sauren Eigenschaften, die es mit dem Natriumbisulfit und dem Kaliummetabisulfit teilt. Die verzögernden Eigenschaften des „Acetonsulfits" in alkalischen Entwicklern sind so zu erklären, dass ein Teil des Alkalis durch das Acetonsulfit abgestumpft wird, wodurch der Entwickler natürlich langsamer wirkt. Eder[1]) warnte mit Recht vor der Verwendung dieses kostspieligen und unzweckmässigen Präparates.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ (unterschwefligsaures Natron, Fixiernatron). Dieses für die Photographie äusserst wichtige Salz entsteht beim Kochen von Natriumsulfitlösung mit fein verteiltem Schwefel. Im Grossen wird es als Nebenprodukt von den Sodafabriken hergestellt und in Form grosser, wasserheller Kristalle in den Handel gebracht.

Es löst sich sehr leicht in Wasser, nimmt mit grosser Energie Chlor, Brom und Jod auf, indem sich hierbei Haloidsalze und tetrathionsaures Natron bilden

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6;$$

daher wird es benutzt zur Absorption des freien Chlors (im Bleichprozess) sowie zur Titrierung des Jods. Versetzt man eine Auflösung des Salzes mit einer starken Säure, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, so wird die Thioschwefelsäure ausgetrieben. Diese zersetzt sich jedoch sehr schnell, indem sich Schwefel unter weisser Trübung abscheidet und schweflige Säure entweicht ($H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$). Das unterschwefligsaure Natron zeichnet sich aus durch seine Fähigkeit, Silbersalze aufzulösen. So nimmt es mit Leichtigkeit Chlorsilber und Bromsilber, schwieriger Jodsilber auf; dadurch ist es in der Photographie wichtig als Fixiersalz, d. h. als Lösungsmittel der in den halbfertigen Bildern enthaltenen unlöslichen Silbersalze, welche hinausgeschafft werden müssen, um die Bilder im Lichte haltbar zu machen.

Versetzt man einen Überschuss von Silberlösung mit Natriumthiosulfat, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Silberthiosulfat; dieser färbt sich jedoch sehr schnell gelb und braun unter Bildung von Schwefelsilber. Versetzt man aber einen Überschuss von Fixiernatron mit Silberlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich im Überschuss des Natronsalzes auflöst.

1) Eders Jahrb. 17, 507.

Hierbei bildet sich ein Doppelsalz von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat ($2\,Na_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$), welches sich nicht mehr freiwillig zersetzt. Man erhält diese Verbindung rein, wenn man Silbersalz tropfenweise unter Umschütteln zu Fixiernatron setzt; man kommt dann an einen Punkt, wo der anfangs entstandene Niederschlag sich durch Umschütteln nicht mehr löst; alsdann findet sich in der Flüssigkeit die genannte Verbindung. Dieselbe scheidet sich beim Zusatz von Alkohol als ein weisses, in Wasser leicht lösliches, süss schmeckendes, beständiges Salz aus, welches mit Kochsalz keinen Niederschlag gibt.

Ausserdem existiert noch ein zweites Doppelsalz von Natriumthiosulfat und Silberthiosulfat ($Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$), das man erhält, wenn man mit dem Zusatz von Silberlösung zu der Natronlösung fortfährt, so dass ein bleibender Niederschlag entsteht. Diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich leichter als die erste unter Bildung von Schwefelsilber. Dieselben Doppelsalze bilden sich auch beim Auflösen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber in unterschwefligsaurem Natron, z. B.

$$3\,Na_2S_2O_3 + 2\,AgBr = Ag_2S_2O_3,\ 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,NaBr.$$

Es entsteht hierbei noch Chlor-, Brom- bzw. Jodnatrium. Die lösliche Verbindung bildet sich jedoch nur bei Natronüberschuss; ist dasselbe in ungenügender Quantität vorhanden, so entsteht das unlösliche Doppelsalz, welches dann in den Bildern zurückbleibt, sich alsbald zersetzt und so das Bild durch Erzeugung von Schwefelsilber verdirbt. Es ist demnach klar, dass man, um die bewussten Silbersalze zu entfernen, einen Überschuss von Natronsalz anwenden muss.

$Na_2S_2O_3$ kann etwa $^1/_3$ seines Gewichts AgCl auflösen, doch darf man es nicht bis zur Sättigung aufbrauchen, weil sonst immer eine Ausscheidung feiner Kristalle der unlöslichen Verbindung stattfinden kann.

Ausserdem wirkt das entstehende Kochsalz sowohl als das Brom- und Jodnatrium, wenn sie in grossen Quantitäten vorhanden sind, wieder zersetzend auf das unterschwefligsaure Doppelsalz unter Ausscheidung von Jod- und Chlorsilber. Wichtig ist auch, dass man aus den fixierten Bildern jede Spur des löslichen Doppelsalzes entfernt, weil dieses sonst leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden und so zur Bildung von Schwefelsilber, welches das Bild gelb färbt, Veranlassung geben kann. Daher ist gründliches Auswaschen der Bilder nötig.

Eingehende Untersuchungen über die Doppelsalze des Silberthiosulfats veröffentlichte Gaedicke.

Nach der Einführung der organischen Entwicklersubstanzen in die photographische Praxis benutzt man ganz allgemein zum Fixieren eine mit Natriumbisulfit oder Kaliummetabisulfit versetzte Lösung von Natriumthiosulfat (s. S. 303). Statt Bisulfit kann man auch dem Fixierbad neutrales Sulfit und irgend eine stärkere Säure zusetzen, wie Essigsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure. Beim Ansetzen solcher Fixierbäder ist es ratsam, das neutrale Sulfit für sich zu lösen, die Lösung mit der genau abgemessenen Menge der betr. Säure zu versetzen und dann erst das Ganze zusammenzumischen. Setzt man die Säure der Mischung von Thiosulfat und Sulfit zu, so besteht die Gefahr, dass ein Teil des Thiosulfats durch die Säure unter Schwefelabscheidung zersetzt wird. Dasselbe tritt ein, wenn man zum Ansäuern der Sulfitlösung zuviel Säure verwendet.

Erhitzt man das kristallisierte Fixiernatron auf dem Wasserbade, so schmilzt es zunächst in seinem Kristallwasser, um dann allmählich unter Bildung der wasserfreien Salzes fest zu werden. Das so hergestellte wasserfreie Natriumthiosulfat bildet eine weisse, krümlige Masse, die sich unter spontaner Erwärmung sehr leicht in Wasser löst, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dann gern zusammenbackt. 100 *g* dieses wasserfreien Salzes entsprechen etwa 150 *g* des kristallisierten.

Dinatriumphosphat $HNa_2PO_4 + 12 H_2O$ (gewöhnliches Natriumphosphat, phosphorsaures Natron) erhält man durch Neutralisieren von Phosphorsäure mit Soda. Es bildet schwach alkalisch reagierende grosse Kristalle, die an der Luft leicht verwittern und deshalb in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden müssen. Man benutzt das Dinatriumphosphat beim Tonen von Silberbildern, auch zum Entwickeln von Platinbildern (kalter Platinprozess von Willis).

Trinatriumphosphat $Na_3PO_4 + 12 H_2O$ (dreibasisch phosphorsaures Natron) bildet sich beim Versetzen von Dinatriumphosphat mit der berechneten Menge Ätznatron. Die Gebr. Lumière und Seyewetz haben dieses Salz als Ersatz des Alkalis in Entwicklern empfohlen. In allen alkalischen Entwicklern, mit Ausnahme des Paraamidophenols, wirkt das Trinatriumphosphat sehr energisch. Schon bei Verwendung einer Menge des Salzes, die merklich geringer ist als die der kristallisierten Soda, erhält man Bilder, die viel kräftiger sind als die mit dem Karbonat erzielten. Es ist besonders vorteilhaft, dass man den Phosphatzusatz erhöhen kann, ohne befürchten zu müssen, dass die Gelatine der Platten angegriffen wird.

So steht das Trinatriumphosphat seiner Wirkung nach in der Mitte zwischen den Karbonaten und den Ätzalkalien.

Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ (borsaures Natron, Borax), ein weisses, nicht verwitterndes, schwer lösliches (ein Teil löst sich in zwölf Teilen Wasser) alkalisch reagierendes Salz, wird in der Photographie mit Vorliebe zum Abstumpfen der Säure in Goldbädern benutzt (Boraxgoldbad).

Natriumsilikat (kieselsaures Natron, Natronwasserglas) kommt wie das Kaliwasserglas gewöhnlich als mehr oder weniger dicke, sirupartige Flüssigkeit in den Handel. Eine sehr verdünnte Lösung von Wasserglas dient zur Vorpräparation des Glases bei der Trockenplattenfabrikation. Der Unterguss von Wasserglas bewirkt leichteres Fliessen der Emulsion und festes Anhaften der Schicht am Glase.

Natriumacetat $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ (essigsaures Natron) entsteht beim Neutralisieren von Essigsäure mit Soda. Es kristallisiert in grossen, rhombischen Säulen, welche beim Erhitzen unter Wasserabgabe schmelzen. Bei weiterem Erhitzen wird die Masse wieder fest, um bei noch höherer Temperatur abermals flüssig zu werden. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer strahlig-kristallinischen Masse, welche unter dem Namen „doppelt geschmolzenes essigsaures Natron“ in den Handel kommt und in der Photographie wie der Borax zur Neutralisation von Goldbädern benutzt wird.

Natriumoxalat $Na_2C_2O_4$ (oxalsaures Natron) bildet kleine, im Gegensatz zum Kalisalz in Wasser schwer lösliche Kristalle. Das Salz findet im Platinprozess zuweilen Verwendung.

Natriumchlorid $NaCl$ (Chlornatrium, Kochsalz) bildet würfelförmige Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen, aber nur äusserst wenig in absolutem Alkohol. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 36 Teile Kochsalz, bei 100° 39 Teile auf. Es ist das bemerkenswert, weil bei den meisten Salzen der Unterschied der Löslichkeit in kaltem und in heissem Wasser sehr viel grösser ist. Das Chlornatrium wird zum Salzen der Positivpapiere und im Chlorsilbergelatineemulsionsverfahren benutzt. Beim Entwickeln von Chlorsilberemulsionsplatten wirkt Chlornatrium ebenso verzögernd wie Bromkalium bei Bromsilberplatten.

Heisse Kochsalzlösungen nehmen Chlorsilber in merklicher Menge auf, indem sich hierbei ein schwer lösliches Doppelsalz ($NaCl + AgCl$) bildet. Vor der Entdeckung des unterschwefligsauren Natrons wurde es daher zum Fixieren von Silberkopien benutzt.

Natriumbromid $NaBr + 2\,H_2O$ (Bromnatrium) bildet zerfliessliche Kristalle und ist deswegen für die Praxis nicht empfehlenswert.

Das Natriumbromid ist in Alkohol viel leichter löslich als Kaliumbromid.

Natriumjodid $NaJ + 2 H_2O$ (Jodnatrium) kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser in kleinen Spiessen und verwittert an der Luft. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol; 100 Teile Alkohol von 95° lösen bei 15° C. 8,33 Teile Jodnatrium, nach Eder löst sich 1 Teil des Salzes in 12 Teile Alkohol von 0,794 spez. Gew., was mit Vogels Versuchen stimmt. Dieser leichten Löslichkeit in Alkohol wegen ist es dem Jodkalium als Jodierungssalz für Kollodium vorzuziehen. In seinen übrigen Eigenschaften ist es dem Jodkalium ähnlich. Manches im Handel vorkommende NaJ ist fast wasserfrei.

Lithium Li, ein äusserst leichtes, dem Kalium und Natrium ähnliches Metall. Seine Verbindungen kommen nur in geringen Mengen in verschiedenen Mineralien und Heilquellen vor. Die Lithiumsalze färben die Flamme eines Bunsenbrenners prachtvoll karminrot.

Lithiumhydroxyd LiOH (Ätzlithium) ist nicht zerfliesslich und viel schwerer löslich als Ätzkali und Ätznatron. Es wurde zuweilen als Alkali beim Ansetzen von Entwicklern empfohlen, ohne dass die Anwendung dieses teuren Präparates irgend welche Vorteile böte.

Lithiumchlorid LiCl (Chlorlithium) bildet eine weisse, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Man benutzt das Lithiumchlorid bei der Herstellung von Chlorsilberkollodiumemulsion.

Ammonium NH_4. Die Salze der Ammoniak genannten Base verhalten sich den Alkalisalzen so ähnlich, dass man den Komplex NH_4 wie ein Element zu behandeln pflegt, das die Rolle eines Alkalimetalls spielt.

Ammoniumhydroxyd NH_4OH (Ammoniak, Salmiakgeist). Ammoniak ist ein leichtes Gas (spez. Gew. 0,59) von stechendem Geruch, das sich leicht durch Kälte oder Druck zu einer Flüssigkeit kondensieren lässt. Das Ammoniakgas (NH_3) entsteht beim Erwärmen von Chlorammonium mit Ätzkalk und wird in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung gewonnen. Das Ammoniakgas ist in Wasser äusserst leicht löslich. 1 Volum Wasser löst in der Kälte mehr als 1000 Volumina Ammoniakgas, dabei nimmt das Volumen des Wassers stark zu, so dass trotz der Zunahme des absoluten Gewichts das spezifische Gewicht der entstehenden Lösung

immer geringer wird, je mehr Ammoniak sich in Wasser löst. Diese Lösung kommt im Handel als eine durchdringend riechende Flüssigkeit vor, die kräftig alkalisch reagiert, starke Säuren genau wie Ätzkali neutralisiert und aus zahlreichen Metallsalzlösungen gleich dem Ätzkali und Ätznatron Metalloxyde fällt. Es ist flüchtig, verliert beim Stehen an der Luft an Stärke, zieht dabei auch etwas Kohlensäure an, so dass altes Ammoniak immer kohlensäurehaltig erscheint. Es ist um so reicher an Ammoniak, je geringer sein spezifisches Gewicht ist. Der in hohem Grade ungleichen Stärke des Ammoniaks wegen, das namentlich in schlecht verschlossenen Flaschen sehr schnell „verfliegt“, ist Selbstprüfung des Ammoniaks auf seine Stärke eine Notwendigkeit[1]).

Ammoniak hat grosse Neigung eigentümliche Doppelsalze zu bilden. Viele unlösliche Metallsalze, namentlich Silbersalze und Kupfersalze, werden daher mit Leichtigkeit von Ammoniak gelöst, z. B. Kupferchlorür, Chlorsilber, Bromsilber, (letzteres schwieriger). Jodsilber wird nicht gelöst. Salpetersaures Silber gibt mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, der sich jedoch im Überschuss des Ammoniaks leicht auflöst (Silberoxydammoniak). Kali gibt mit dieser Lösung einen Niederschlag von Knallsilber, das leicht und mit furchtbarer Heftigkeit explodiert. Festes Chlor-, Brom- und Jodsilber und festes salpetersaures Silberoxyd absorbieren Ammoniakgas; es entstehen dabei chemische Verbindungen. Dieselben Verbindungen bilden sich jedenfalls auch beim Räuchern der gesilberten Positivpapiere in Ammoniak. Sie sind lichtempfindlicher als salpetersaures Silberoxyd und geben Bilder von eigentümlichem Ton. Der Vorteil der Ammoniakräucherung ist, dass auch auf schwachen Bädern sensibilisierte Papiere nach der Räucherung gute Resultate liefern. Das Ammoniakgas löst sich auch leicht in Alkohol; derartige Lösungen kommen unter dem Namen „alkoholisches Ammoniak“ in den Handel. Dasselbe wird im Kollodiumemulsionsverfahren zuweilen benutzt.

Das Ammoniak verbindet sich mit Säuren unter heftiger Wärmeentwicklung zu Salzen. Man benutzt das Ammoniak in der Photographie bei der Herstellung von Bromsilbergelatineemulsion, als Zusatz zu Farbbädern für Herstellung farbenempfindlicher Platten, und zuweilen als Zusatz zu gewissen Entwicklern. Eine Mischung von etwa gleichen Teilen Ammoniak und Alkohol ist ein vortreffliches Putzmittel für Glasplatten.

Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammon, Hirschhornsalz)

1) S. d. Tabellen am Schlusse des Werkes.

bildet eine weisse, stark nach Ammoniak riechende Masse, die sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen bald vollkommen verflüchtigt. Das im Handel vorkommende Salz entspricht nicht der Zusammensetzung des normalen Ammoniumkarbonats $(NH_4)_2CO_3$, sondern enthält stets weniger Ammoniak.

An der Luft gibt das Salz fortwährend Ammoniak ab. Darauf beruht seine Anwendung zum Räuchern des Albuminpapiers statt des Ammoniaks. Das Zurückbleibende zweifach kohlensaure Ammon $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}CO_3$ ist fast geruchlos und zum Räuchern untauglich. Ausserdem dient das Ammoniumkarbonat zuweilen bei der Erzeugung von Bromsilbergelatineemulsion und als Alkali bei Entwicklern.

Ammoniumnitrat $NH_4 \cdot NO_3$ (salpetersaures Ammon) entsteht beim neutralisieren von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat mit Salpetersäure. Das Salz wurde an Stelle des Kaliumnitrats oder Kaliumchlorats zur Herstellung von Magnesiumblitzpulver empfohlen, weil es beim Verbrennen nur gasförmige Produkte, also keinen Rauch liefert. Die Eigenschaft des Ammoniumnitrats, an der Luft feucht zu werden, steht dieser Verwendung einigermassen entgegen.

Ammoniumpersulfat $NH_4 \cdot SO_4$ dieses Salz entsteht auf analoge Weise wie das Kaliumpersulfat und dient ähnlichen Zwecken. Die Gebr. Lumière und Seyewetz beobachteten zuerst die merkwürdige Eigenschaft der Lösung des Ammoniumpersulfats, beim Abschwächen zuerst die dichtesten Stellen des Negativs anzugreifen. Deshalb dient es als unschätzbares Mittel zur Milderung von zu konstrastreichen (harten) Negativen. Namias empfiehlt, das Ammoniumpersulfat, da es die Gelatine stark angreift, in Mischung mit Alaun anzuwenden z. B. 30 *g* Ammoniumpersulfat, 50 *g* Alaun, 1 Liter Wasser[1]). Die eigentümliche Wirkungsweise des Persulfats ist keineswegs völlig erklärt.[2]) Auf Kollodiumnegative wirkt das Persultat nach Namias nicht, auch bei mit Amidol entwickelten Gelatineplatten soll es unwirksam sein. Namias empfiehlt das Salz noch als Ätzmittel für Zink, Kupfer und Aluminium.

Ammoniumrhodanid $NH_4 \cdot SCN$ (Rhodanammonium) ist ein Analogon des Rhodankaliums und diesem in seinem Aussehen und seinem Verhalten höchst ähnlich. Es wurde daher wie dieses als Fixiermittel versucht. Heutzutage dient es nur als Zusatz zu Goldbädern und Tonfixierbädern.

1) Eders Jahrb. 15, 165

2) Eders Jahrb. 13, 533; 16, 561. Phot. Korr. 1901 S. 18, 134.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ (Schwefelammonium) entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in wässeriges Ammoniak. Versetzt man die Lösung mit Schwefel oder lässt man sie an der Luft stehen, so bildet sich gelbes Schwefelammonium $(NH_4)_2S_x$. Die widerlich riechende Flüssigkeit ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Schwermetalle, inden sie aus den Metallsalzlösungen die betreffenden, vielfach charakteristisch gefärbten Schwefelmetalle abscheidet. In der photographischen Praxis benutzt man das Schwefelammonium zuweilen zur intensiven Schwärzung verstärkter Negative und zum Nachweis von Silber bei der Wiedergewinnung des Silbers aus den Fixierbädern (s. unter Silber S. 303.)

Ammoniumchlorid NH_4Cl (Chlorammonium, Salmiak, nicht zu verwechseln mit Salmiakgeist oder Ammoniak), bildet ein weisses, leicht kristallisierbares Salz, welches beim Erhitzen verdampft und sublimiert und sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst. Mit Natronlauge oder Ätzkalk erwärmt, entwickelt es Ammoniakgas.

In der Photographie benutzt man es häufig zum Präparieren mancher Kollodien, zum Salzen der Positivpapiere und zur Anfertigung von Chlorsilbergelatineemulsion.

Ammoniumbromid NH_4Br (Bromammonium) bildet ein weisses in Wasser äusserst leicht, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Salz. Es dient vielfach zur Herstellung von Bromsilberkollodium und Gelatineemulsion, namentlich bei der Siedemethode.

Ammoniumjodid NH_4J (Jodammonium) ist ein sehr unbeständiges Salz, das zum Teil schon halb zersetzt in den Handel kommt, indem es leicht Jod abgibt und dadurch gelb wird. Frisch dargestellt reagiert es alkalisch; es ist in Alkohol viel leichter löslich als KJ und NaJ, ist zerfliesslich und muss an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden. Nach Eder lösst sich 1 Teil in 4 Teilen Alkohol und 20 Th. Alkoholäther. Zuweilen ist es mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Ammon verunreinigt. Die gelbe Masse macht man wieder weiss durch Schütteln mit Äther. Die leichte Löslichkeit des Jodammoniums in Alkohol und die Empfindlichkeit der damit hergestellten Kollodien hat seine Anwendung in der Photographie veranlasst.

B. Die Verbindungen der Erdalkalimetalle.

Die Erdalkalimetalle Baryum, Strontium und Calcium werden ähnlich wie die Alkalimetalle durch Elektrolyse gewonnen; sie sind schwerer und viel luftbeständiger als diese. Die Oxyde der Erdalkalimetalle unterscheiden sich von den Oxyden der Alkalimetalle

durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, durch die Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauren und schwefelsauren Salze und durch die Zersetzbarkeit der Karbonate in der Glühhitze.

Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ salpetersaurer Baryt ist in Wasser leicht löslich und dient, wie das Baryumchlorid $BaCl_2$, als Reagens auf Schwefelsäure; beim Vermischen einer Barytsalzlösung mit Schwefelsäure oder einem Sulfat fällt unlösliches Baryumsulfat nieder.

Baryumsulfat $BaSO_4$ (Schwefelsaurer Baryt) kommt in grossen Mengen in der Natur als Schwerspat vor. Künstlich hergestelltes Baryumsulfat dient unter den Namen Blanc fixe oder Permanentweiss zum Streichen der Barytpapiere, die als Unterlage für Aristo-(Chlorsilbergelatine-) und Kollodiumpapier dienen.

Von den Strontiumsalzen wird nur das **Strontiumchlorid** $SrCl_2 + 6 H_2O$ (Chlorstrontium) in der Photographie als Chlorierungssalz für Chlorsilberkollodium benutzt. Es bildet weisse, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche Kristalle. Wegen der mangelhaften Löslichkeit in Alkohol ist das Salz zur Bereitung von Chlorsilberkollodiumemulsion nicht zu empfehlen.

Calciumoxyd CaO (gebrannter Kalk) wird in unreinem Zustande in grossen Quantitäten zur Bereitung des Mörtels verwendet. Er verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung (Kalklöschen), bildet damit ein weisses, pulveriges Hydrat $Ca(OH)_2$, Ätzkalk, das sich schwer in Wasser löst, stark alkalisch reagiert und mit Säuren wohlausgeprägte Salze liefert. Durch eine Knallgasflamme zum Weissglühen gebracht, leuchtet der Kalk mit hellem Licht (Drummondsches Kalklicht).

Calciumkarbonat $CaCO_3$ (kohlensaurer Kalk) kommt in der Natur als Marmor, Kreide und Kalkstein in ungeheuren Mengen vor, er verliert seine Kohlensäure durch Glühen (Brennen des Kalks), reagiert neutral, ist in reinem Wasser unlöslich, löslich aber in kohlensäurehaltigem; daher ist im Quellwasser, welches fast immer kohlensäurehaltig ist, gewöhnlich Kalk enthalten. Beim Stehen des Wassers an der Luft oder schneller beim Kochen des Wassers entweicht die Kohlensäure, und der gelöste kohlensaure Kalk scheidet sich ab. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Brausen.

In der Photographie wird das Calciumkarbonat zuweilen zum Neutralisieren der Silberbäder und Goldbäder verwendet. Man tut gut, hierzu statt der Kreide, welche meistens organische Substanzen enthält, reinen kohlensauren Kalk zu nehmen, wie er durch Fällen

von Chlorcalciumlösung mit Soda und Auswaschen gewonnen werden kann. Bei Behandlung von Silberlösungen mit kohlensaurem Kalk wird kohlensaures Silberoxyd niedergeschlagen, daher verlieren Silberbäder beim Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk leicht einen Teil ihres Silbersalzes.

Calciumsulfat $CaSO_4$ (schwefelsaurer Kalk) kommt unter dem Namen Gips als ein schwer lösliches Salz ebenfalls in grossen Massen in der Natur vor und findet sich in geringer Menge in jedem Quellwasser.

Die Verwendung des schwach gebrannten Gipses ist allgemein bekannt.

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ (salpetersaurer Kalk) bildet ein zerfliessliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz.

Chlorkalk (Calciumhypochlorit) $Ca(OCl)_2$ ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Kalkhydrat und Chlorcalcium, das durch Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat gewonnen wird und in der Industrie als Bleichsalz verwendet wird. In der Photographie dient der Chlorkalk nach Parkinson zum Ansetzen von Goldbädern.

Calciumchlorid $CaCl_2$ (Chlorcalcium) bildet in wasserfreiem Zustande eine weisse, poröse, an der Luft leicht zerfliessliche Masse, welche mit grosser Energie Wasser anzieht. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung kristallisiert es in grossen, farblosen Säulen von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 6\ H_2O$.

Das Chlorcalcium wird häufig als wasserentziehendes Mittel benutzt; man kann z. B. damit wasserfreies Benzol, Äther usw. (nicht aber wasserfreien Alkohol) herstellen. Auch zum Trocknen feuchter Luft ist Chlorcalcium vortrefflich geeignet.

Platinpapier, welches in feuchter Luft leicht verdirbt, wird deshalb gewöhnlich in Blechbüchsen, welche etwas Chlorcalcium enthalten, aufbewahrt.

Durch Baden sensibilisierte Bromsilbergelatineplatten[1]) stellt man zweckmässig in einem Blechkasten über Chlorcalcium auf, um möglichst schnelles Trocknen zu bewirken. Wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol wird reines Chlorcalcium auch vielfach zur Herstellung von Chlorsilberkollodium benutzt.

Calciumsulfid CaS (Schwefelcalcium) entsteht beim Glühen von Gips (Calciumsulfat) mit Kohle unter Luftabschluss, wobei der Gips seinen Sauerstoff an die Kohle abgibt. Das Schwefelcalcium ist, wie das Schwefelbaryum und das Schwefelstrontium, dadurch aus-

1) S. Seite 330.

gezeichnet, dass es nach starker Belichtung im Dunkeln leuchtet. Wir lernten diese Erscheinung im I. Kapitel als Phosphoreszenz kennen. Die genannten Schwefelverbindungen finden als Leuchtsteine oder Leuchtfarben vielfache Anwendung: sie dienen in der Photographie zur Herstellung von leuchtenden Bildern (mittels Pigmentdruck oder Einstaubverfahren), und für die leuchtende Scheibe des Warnerkeschen Sensitometers (s. I. Teil).

Calciumkarbid CaC_2. Diese Verbindung ist neuerdings äusserst wichtig geworden, weil sie zur Herstellung des Acetylengases dient, das auch in der Photographie für Vergrösserungs- und Projektionsapparate viel Anwendung findet. Das Acetylen entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Glas. Glas ist ein Gemenge bzw. eine Doppelverbindung von Calciumsilikat (kieselsaurem Kalk) mit Alkalisilikaten. Das gewöhnliche Glas ist Natronglas und wird durch Zusammenschmelzen von Quarzsand (Kieselsäure) mit Kalk und Soda hergestellt. Für optische Zwecke werden mannigfache Glassorten fabriziert, denen je nach ihren Bestandteilen die verschiedensten optischen Eigenschaften zukommen. Die berühmteste Erzeugungsstätte für optisches Glas, wie es zu den Linsen der photographischen Objektive verwendet wird, ist Jena (Schott & Genossen). Farbige Gläser werden in der Photographie als Gelbscheiben und für die Dunkelkammerbeleuchtung benutzt. Die Rubinscheiben sind mit Kupferoxydul gefärbt und unterscheiden sich durch ihre Lichtechtheit vorteilhaft von den mit gefärbter Gelatine überzogenen Gläsern. Die für die Deifarbenphotographie nötigen Lichtfilter werden dagegen nicht aus in der Masse gefärbtem Glase hergestellt, weil es äusserst schwierig ist, Glasflüsse in der richtigen Nuance und Intensität zu färben.

C. Die Metalle der Magnesiumgruppe.

Magnesium Mg Atomgewicht 24. Photographisch wichtig ist nur das Magnesiummetall, das sich in der Natur namentlich als Karbonat in gewaltigen Mengen (im Dolomit) findet. Das Magnesium ist ein silberweisses Metall vom spez. Gew. 1,75, das sich an der Luft nur wenig oxydiert. Wegen seiner Leichtigkeit wird eine Legierung des Magnesiums mit Aluminium unter dem Namen **Magnalium** vielfach bei der Anfertigung von photographischen Apparaten und zur Fassung von Objektiven benutzt.

Erhitzt man Magnesium an der Luft, so verbrennt es mit

blendend weisser, an chemisch wirksamen Strahlen sehr reicher Flamme zu Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia). Man verwendet das Magnesium daher beim Photographieren als künstliche Lichtquelle. Anstatt des Magnesiumbandes oder -drahtes nimmt man besser Magnesiumpulver, das entweder für sich verbrannt wird, indem man es durch eine Flamme bläst (Pustlicht) oder als Blitzpulver, gemischt mit leicht sauerstoffabgebenden Körpern wie Kaliumchlorat, Kaliumperchlorat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Kaliumpermanganat, Braunstein usw. Das Blitzpulver darf nicht wie das Pustlicht verwendet werden, sondern wird, lose aufgeschüttet, durch einen Zünder oder den elektrischen Strom in Brand gesetzt. Ein Übelstand ist bei Verwendung des Blitzpulvers der starke Rauch, der von den Verbrennungsprodukten des Magnesiums und des sauerstoffliefernden Körpers herrührt. A. Lainer[1]) schlug deswegen als rauchschwaches Blitzpulver eine Mischung von gleichen Teilen Magnesium und Ammoniumnitrat vor (siehe S. 282). Nimmt man weniger Ammoniumnitrat, so verbrennt das Gemisch zu langsam und hinterlässt Schlacke. Langsamer verbrennendes sogenanntes Zeitlicht erhält man, wenn man das Magnesiumblitzpulver mit indifferenten Zusätzen oder aber Magnesiumpulver mit weniger leicht sauerstoffabgebenden Substanzen vermischt. Als indifferente Zusätze dienen z. B. Magnesia, Kreide, Alaun, Borsäure oder Kieselsäure. Als sauerstoffabgebende Substanzen Calcium-, Strontium- oder Baryumsulfat. Ein Gemenge von 5 *g* Gips und 4 *g* Magnesium verbrennt in etwa $^1/_2$ Sek.[2]). Der Gips wird bei der Verbrennung zu Calciumsulfid (Schwefelcalcium) reduziert. Die von den langsamer brennenden Gemischen gelieferte Lichtmenge ist praktisch gleich der eines Explosivpulvers von gleichem Magnesiumgehalt. Die Rauchentwicklung sucht man auch durch Zusatz von Phosphor zu vermindern; beim Verbrennen solcher Mischungen verbindet sich die entstehende Phosporsäure mit dem Magnesiumoxyd zu Magnesiumphosphat, welches als Schlacke zurückbleibt.

Neuerdings wird auch „panchromatisches Zeitlicht" in den Handel gebracht, das wegen eines Gehaltes an Salzen des Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums usw., ein Licht erzeugt, das reich ist an roten, gelben und grünen Strahlen, und zur Aufnahme farbiger Gegenstände Verwendung finden soll. Eine interessante Studie über

---

1) Eders Jahrb. 13, 313

2) Novak. Eders Jahrb. 17, 219.

gewöhnliches und panchromatisches Blitz- und Zeitlicht **veröffentlichte** W. Kieser (Phot. Korr. 1906, S. 57 u. S. 127).

Zink. Zn, Atomgewicht 65, kommt hauptsächlich als Galmei (Zinkkarbonat) oder als Zinkblende (Schwefelzink) vor. Das Zink ist dem Magnesium ähnlich, verbrennt auch wie dieses beim Erhitzen an der Luft mit blendend weissem Licht zu Zinkoxyd. Der bei der Destillation des Zinks abfallende Zinkstaub dient in der photographischen Praxis zum Ausfällen des Silbers aus alten Fixierbädern (s. S. 303). Bei verschiedenen chemigraphischen Verfahren dienen Zinkplatten zur Herstellung der Druckklichés. Bleihaltiges Zink ist für diesen Zweck nicht verwendbar, kann aber durch einen Zusatz von Kadmium verbessert werden. (Novak, Phot. Korr. 1906 S. 24).

Zinkbromid. $ZnBr_2$ (Bromzink) entsteht beim Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in Bromwasserstoffsäure oder durch direkte Vereinigung von Zink und Brom. Es ist eine weisse, sehr zerfliessliche Masse, die sich in Alkohol und Wasser mit grösster Leichtigkeit löst. Das käufliche Bromzink enthält gewöhnlich etwas Zinkoxyd; letzteres bleibt beim Auflösen in Alkohol als unlösliches Pulver zurück und kann dann leicht durch Filtrieren entfernt werden. Man benutzt das Bromzink zur Herstellung von Bromsilberkollodiumemulsion.

Zinkjodid. ZnJ_2 (Jodzink) entsteht auf analoge Weise wie Zinkbromid. Es bildet weisse Kristalle, die an der Luft zerfliessen, in Wasser und Alkohol löslich und leicht zersetzlich sind. Sie werden deshalb zur Jodierung des Kollodiums beim nassen Verfahren wenig angewendet. Interessant ist die Neigung des ZnJ_2, Doppelsalze zu bilden. Wir erwähnen das $NH_4J + ZnJ_2$ und $KJ + 2\,ZnJ_2$. Diese sind beständiger und daher zur Jodierung besser geeignet als das reine Zinksalz.

Kadmium Cd, Atomgewicht 111. Das Kadmium findet sich in geringer Menge als Begleiter des Zinks und ist diesem im Aussehen und Eigenschaften ähnlich. Für die Photographie sind die Haloidsalze des Kadmiums wichtig, weil sie alkohollöslich und sehr beständig sind.

Kadmiumbromid $CdBr_2 + 4\,H_2O$ (Bromkadmium) kristallisiert in Nadeln, die an der Luft verwittern, d. h. ihr Kristallwasser verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol (1 Teil des Salzes löst sich in 3,4 Teilen Alkohol und 16 Teilen Alkoholäther), schmilzt und sublimiert in hoher Temperatur. Es bildet wie das Jodkadmium leicht Doppelsalze, die von Croft und Eder genauer untersucht wurden. Nach Eder gibt es zwei Reihen von Doppelsalzen, die

sehr beständigen von der Formel $CdBr_2 + MBr$, und die unbeständigen von der Formel $CdBr_2 + 4\,MBr$, worin M ein einwertiges Metall wie K, Na, NH_4 bedeutet. Eder empfiehlt als vortrefflich brauchbar das Einfach-Ammoniumkadmiumbromid $2\,CdBr_2 + 2NH_4Br + H_2O$, welches man erhält, wenn man 344 g Bromkadmium (krist.) und 98 g Bromammon in Wasser löst und bis zur Kristallisation abdampft. Das Salz kristallisiert leicht, ist luftbeständig und sehr leicht löslich in Alkohol (1 Teil Salz löst sich in 5,3 Teilen absolutem Alkohol und 24 T. Alkoholäther [1 Vol. : 1 Vol.]).

Kadmiumjodid CdJ_2 kristallisiert in sechsseitigen Tafeln. Es ist schmelzbar und wasserfrei, ist leicht löslich in Alkohol (1 Teil des Salzes löst sich in 0,96 Teilen Alkohol und 2 Teilen Alkoholäther [1 Vol.: 1 Vol.]) und Wasser, bildet perlmutterglänzende Blättchen, reagiert in Lösung sauer und ist luftbeständig, wird aber im Lichte gelblich. Es bildet leicht Doppelsalze, die zuerst Croft darstellte und die von Eder genauer untersucht worden sind. Nach Eder bildet es zwei Reihen von Doppelsalzen:

$$CdJ_2 + 2MJ \text{ und } CdJ_2 + MJ,$$

worin M irgend ein einwertiges Metall, wie Kalium, Natrium, Ammonium bedeutet. Die Salze der ersten Formel sind sehr beständig, viel weniger die der zweiten Formel. Eder empfiehlt zum Jodieren der Kollodien namentlich das zweifach Ammoniumkadmiumjodid $CdJ_2 + 2\,NH_4J + 2\,H_2O$ als vortrefflich geeignet wegen seiner Beständigkeit und leichten Löslichkeit (es löst sich in 0,7 Teilen absolutem Alkohol und in 1,8 Teilen Alkoholäther [1 Vol.: 1 Vol.]) und seines günstigen Einflusses auf die Empfindlichkeit. Zur Herstellung löst man 145 *g* Jodammonium und 183 *g* Jodkadmium in Wasser auf und verdampft bis zur Kristallisation. Die gelbe Farbe der Kristalle (herrührend von freiem Jod) entfernt man durch Abpressen zwischen Fliesspapier. Eder beschreibt folgende Salze der ersten Formel:

$$2\,KJ,\ CdJ_2 + 2\,H_2O; \qquad 2\,NaJ,\ CdJ_2 + 4\,H_2O.$$

Quecksilber Hg, Atomgewicht 198,5. Das Quecksilber ist das einzige flüssige Metall und allgemein bekannt. Es verbindet sich mit fast allen anderen Metallen zu Legierungen, die man Amalgame nennt. Quecksilberdampf diente in der Daguerrotypie zum Entwickeln des Bildes; die Rolle, die das Quecksilber in der Geschichte der Photographie spielt, haben wir S. 5 erwähnt.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Merkuroverbindungen, z. B. HgCl, in denen das Quecksilber einwertig auftritt, und Merkuriverbindungen, z. B. $HgCl_2$, mit zweiwertigem Quecksilber.

Die Merkuriverbindungen gehen bei der **Reduktion in Merkuroverbindungen** über. **Auf dieser Reaktion beruhen die in der Photographie** vielfach angewandten **Quecksilberverstärkungsmethoden.**

Merkurochlorid HgCl (Quecksilberchlorür, **Kalomel**) **bildet** ein unlösliches weisses Pulver, das beim Vermischen eines **löslichen** Merkurosalzes mit Salzsäure niederfällt. **Durch Ammoniak wird** das Kalomel geschwärzt. Von dieser Eigenschaft **macht man bei** der Quecksilberverstärkung Gebrauch.

Merkurobromid HgBr (Quecksilberbromür) **verhält sich** dem Chlorür ganz analog.

Merkurojodid HgJ (Quecksilberjodür) bildet ein unlösliches grünes Pulver.

Merkurichlorid $HgCl_2$ (Quecksilberchlorid, Sublimat) bildet weisse, schwere Kristalle, die in 15 Teilen kalten Wassers löslich und sehr giftig sind. Übergiesst man ein gut ausgewaschenes Negativ mit Sublimatlösung, so färbt sich der Silberniederschlag des Negativs weiss, indem Chlorsilber und Kalomel entstehen:

$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl.$$

Durch Einwirkung von Ammoniak wird das weisse Bild geschwärzt unter Bildung von Merkuroammoniumchlorid. Reduzierende Substanzen wie photographische Entwickler oder Zinnchlorür reduzieren auch das Clorsilber, so dass man auf diese Weise eine noch ausgiebigere Verstärkung erzielt. Das geschwärzte Bild kann nochmals durch Quecksilberchlorid verstärkt werden.

Mit Alkalichloriden bildet das Quecksilberchlorid äusserst leicht lösliche Doppelsalze. So kommt es, dass Sublimat sich in starker Kochsalzlösung viel leichter auflöst als in reinem Wasser. Auch Alkohol löst das Quecksilberchlorid reichlich.

Merkuribromid $HgBr_2$ wird als solches in der Photographie nicht angewandt, man stellt sich vielmehr eine $HgBr_2$-haltige Lösung her, in dem man gleiche Teile Merkurichlorid (Sublimat) und Kaliumbromid in Wasser löst. Die mit dieser Mischung erzielte Verstärkung ist intensiver als die Quecksilberchloridverstärkung. Auch das Merkuribromid bildet leicht lösliche Doppelsalze. Man kann z. B. 100 *g* Sublimat und 100 *g* Bromkalium in 200—300 *ccm* Wasser lösen und diese äusserst konzentrierte schwere Vorratslösung beim Gebrauch mit Wasser verdünnen.

Merkurijodid HgJ_2 (Quecksilberjodid) entsteht als prachtvoll scharlachroter (anfangs gelber) Niederschlag beim Vermischen von molekularen Mengen Quecksilberchlorid- mit Kaliumjodidlösung.

In einem Überschuss des Jodkaliums sowohl wie des Sublimats ist der Niederschlag löslich. Eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid oder in Natriumsulfit dient zur ausgiebigen Verstärkung von photographischen Negativen.

Merkurirhodanid $Hg(SCN)_2$ (Rhodanquecksilber). Diese Verbindung entsteht in Form eines löslichen Doppelsalzes beim Vermischen einer Lösung von Sublimat mit Rhodankalium. Das Mercurirhodanid dient ebenfalls zum Verstärken von photographischen Bildern und hat vor den bisher besprochenen Verbindungen den Vorzug, dass es direkt mit dunkler Farbe verstärkt; es fällt also die Operation des Schwärzens beim Gebrauch des Quecksilberrhodanids weg. Der sogenannte „Agfa"verstärker enthält Merkurirhodanid.

D. Die Verbindungen der Erdmetalle.

Aluminium Al Atomgewicht = 27, kommt namentlich in Verbindung mit Kieselsäure als Ton und in vielen Gesteinsarten in grossen Mengen vor. Das Aluminiummetall gleicht in seinem Aussehen dem Magnesium, ist aber noch luftbeständiger als dieses. In der Photographie dient Aluminiumpulver zu Blitzpulvergemischen, gibt jedoch ein weniger aktinisches Licht als Magnesium.[1]) Das sogenannte Argentoratblitzpulver von Weiss besteht aus einer Mischung von Aluminiumpulver mit Kaliumperchlorat. Das wichtigste Salz des Aluminiums ist das

Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ (schwefelsaure Tonerde). Das Handelsprodukt bildet eine weisse krümlige Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst. Während das Aluminiumsulfat selbst sehr schwierig kristallisiert, bildet es mit den Sulfaten der Alkalimetalle ausserordentlich leicht und schön kristallisierende Doppelverbindungen, die man Alaune nennt.

Technisch wichtig sind nur der Kalialaun $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$ und der Ammoniakalaun $Al(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$. Beide bilden durchsichtige Kristalle, die sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem lösen. Kalialaun löst sich in 6—7, Ammoniakalaun in 8 Teilen kalten Wassers. Beim Erhitzen verliert der Kalialaun sein Kristallwasser (gebrannter Alaun). In der Photographie benutzt man die Eigenschaft des Alauns, die Gelatine zu gerben, d. h. unlöslich zu machen.

---

1) Kessler, Eders Jahrb. 13, 451.

So dient der Alaun zur Härtung der Schicht von Trockenplatten, Brom- und Chlorsilbergelatine- und Pigmentbildern. Für diesen Zweck sind beide Alaune gleich gut verwendbar, die man übrigens leicht dadurch unterscheiden kann, dass man die Lösung mit Natronlauge versetzt: der Ammoniakalaun gibt sich sofort durch den Ammoniakgeruch zu erkennen.

Zirkoniumoxyd ZrO_2 findet sich in einigen seltenen Mineralien und dient, durch ein Knallgasgebläse zur Weissglut erhitzt, ähnlich wie das Calciumoxyd (s. d.) zur Erzeugung eines äusserst hellen Lichtes (Zirkonlicht).

Cer Ce, und **Thorium** Th, gehören wie das Zirkon zu den sogenannten seltenen Erden. Diese Substanzen haben eine ausserordentliche Bedeutung für die Beleuchtungstechnik erlangt, weil sie zur Fabrikation der Auerschen Glühstrümpfe dienen, die aus 99 % Thoroxyd und 1 % Ceroxyd bestehen. Von den Cersalzen findet noch das **Cerisulfat** $Ce(SO_4)_2$ zuweilen Anwendung in der Photographie als Abschwächer[1]).

E. Die Metalle der Eisengruppe.

Eisen Fe Atomgewicht 55,6. Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen: Ferro- oder Eisenoxydulsalze und Ferri- oder Eisenoxydsalze.

Die Eisenoxydulsalze oder Ferrosalze sind weiss oder grünlich von Farbe (das oxalsaure Eisenoxydul ist gelb), häufig jedoch mit Oxydsalz verunreinigt und dadurch dunkler gefärbt (wie das im Handel vorkommende Eisenvitriol, welches im reinsten Zustande fast weiss erscheint). Sie zeichnen sich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff aus; infolgedessen oxydieren sie sich leicht an der Luft und verwandeln sich zum Teil in basische Oxydsalze, ebenso entziehen sie manchen Metallsalzen ihren Sauerstoff und schlagen die Metalle aus ihren Lösungen nieder. Mischt man z. B. Goldlösung oder Silberlösung mit Eisenoxydulsalzlösungen (z. B. Eisenvitriol), so schlagen sich die Metalle in Pulverform nieder, darauf beruht die Ausfällung des Goldes aus seinen Lösungen (Verarbeitung der Goldrückstände) und der photographische Entwicklungsprozess beim nassen Kollodiumverfahren s. II. Kap. S. 84. Ferrosalze geben mit Ferricyankalium einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbullsblau; mit

1) Lumière & Seyewetz. Eders Jahrb. 14, 425.

Ferrocyankalium entsteht, wenn das Ferrosalz rein ist, ein bläulich weisser Niederschlag, der erst an der Luft in dunkles Berlinerblau übergeht.

Ferrosulfat $FeSO_4 + 7H_2O$ (Eisenvitriol) bildet ein blassgrünes, leicht kristallisierendes Salz, das an der Luft anfangs unter Weisswerden sein Wasser teilweise verliert (verwittert) und dann sich leicht höher oxydiert, wobei es gelbbraun wird.

Das Eisenvitriol löst sich leicht in Wasser. 1 Teil braucht bei 10° 1,64 Wasser zur Lösung. Oxydhaltiges Vitriol löst sich nur klar auf, wenn etwas Säure hinzugesetzt wird. Die Lösung ist dann nicht blassgrün, sondern durch das gebildete Ferrisalz gelblich gefärbt. Stellt man die Lösung jedoch in die Sonne, so wird, namentlich bei Gegenwart von etwas Zitronensäure das Eisenoxydsalz schnell reduziert und die Lösung nimmt eine grüne Farbe an. Man tut daher gut, eine Eisenvitriollösung stets im hellen Licht aufzubewahren. Mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammonium bildet das Eisenvitriol Doppelsalze, die viel beständiger sind als das reine Eisenvitriol.

Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammon) $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ ist von Meynier zum Entwickeln empfohlen worden, weil es viel luftbeständiger ist als das reine Ferrosulfat. Eder und Toth empfehlen zu gleichem Zweck das Ferronatriumsulfat.

Ferrooxalat FeC_2O_4 (oxalsaures Eisenoxydul) entsteht als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Versetzen einer Ferrosalzlösung mit Kaliumoxalat. In überschüssigem Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalat löst sich das Ferrooxalat leicht auf, indem gelbrot gefärbte Doppelsalze entstehen, die als Entwickler für Trockenplatten (Eisenentwickler, Oxalatentwickler) immer noch vielfache Anwendung finden. Man pflegt in der photographischen Praxis zum Entwickeln nicht die reinen Doppelsalze zu benutzen sondern nach Eders Vorschlag eine mit überschüssigem Kaliumoxalat vermischte Lösung von Eisenvitriol. Beim Mischen der beiden Lösungen giesse man das Eisenvitriol in die Oxalatlösung, damit ein Ausfallen von schwer löslichem Ferrooxalat vermieden wird. Eine Erklärung der verschiedenen Wirkung des Ferrosulfats und des Ferrooxalats beim Entwickeln gaben wir S. 146.

Die Eisenoxyd- oder Ferrisalze sind gelbbraun oder dunkelgrün gefärbt, wirken kräftig oxydierend und werden am Lichte direkt oder indirekt zu Ferrosalzen reduziert.[1] Ferrisalzlösungen sind daher stets im Dunkeln aufzubewahren. Durch Rhodankalium oder

---

1) S. II. Kap. S. 207.

Rhodanammonium werden Ferrisalzlösungen **intensiv blutrot gefärbt**; Ferrocyankalium gibt einen **dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau**, Ferricyankalium gibt keinen Niederschlag.

Ferrichlorid $FeCl_3$ (Eisenchlorid) kommt als eine braune, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche, saure Salzmasse im Handel vor. Es dient zur Herstellung von Ferrioxalat (für Platindruck) und zum Ätzen von Metallplatten in der photographischen Reproduktionstechnik.

Ferrioxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$ (oxalsaures Eisenoxyd) entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure.[1] Das Salz selbst kristallisiert nicht und kommt in Form von amorphen Blättchen oder als krümlige, leicht in Wasser lösliche Masse in den Handel. Es dient zur Herstellung der Kallitypien (s. II. Kap., S. 211), und in der Platinotypie als lichtempfindliche Substanz. Setzt man eine Lösung von Ferrioxalat dem Lichte aus, so wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Ferrooxalat scheidet sich aus: $Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2$.

Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat bildet das Ferrioxalat grüne, schön kristallisierende Doppelsalze, die von Eder[2]) genau untersucht wurden. Während das Ferrioxalat mit Silbernitrat erst nach langem Stehen einen Niederschlag von Silberoxalat gibt, fällen die Doppelsalze das Silber sofort, deshalb sind die Doppelsalze für den Kallitypprozess nicht brauchbar.

Das smaragdgrüne Kalidoppelsalz $(K_6Fe_2[C_2O_4]_6 + 6H_2O)$ löst sich bei 17° in der 15 fachen Menge Wasser, und gibt mit Ferrioxalat versetzt ein braunes Doppelsalz, das schlecht kristallisiert, sich leicht spaltet und 2 Mol. Kaliumoxalat weniger enthält als das obige.

Das Natrondoppelsalz verhält sich ähnlich, ist aber ausserordentlich leicht in Wasser löslich (bei 17° in 1,7 Teilen Wasser). Formel $Na_6Fe_2[C_2O_4]_6 + 11H_2O$. Das im Handel vorkommende Ammoniumdoppelsalz $[NH_4]_6Fe_2[C_2O_4]_6 + 8H_2O)$ löst sich bei 17° in 2,1 Teilen Wasser und zersetzt sich in der Hitze leicht. Sämtliche Ferridoxalate sind direkt lichtempfindlich und dienen in der Photographie auch als Abschwächer.

Ferricitrat (zitronensaures Eisenoxyd) entsteht beim Lösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in konzentrierter Zitronensäurelösung und Eindampfen im Vakuum. Man erhält so eine braune bis olivgrüne amorphe Masse. Häufiger als reines Ferricitrat werden zwei Doppel-

---

1) S. Eder, Handb. d. Phot. IV, 217.
2) Eder, Handb. d. Photogr. IV, 196.

salze desselben mit Ammoniumcitrat in der Photographie angewandt, das braune und das grüne Ferriammoniumcitrat. Letzteres ist nach Valenta[1]) 8 mal lichtempfindlicher als das braune Salz. Das grüne Salz entspricht nach Valenta der Formel

$$5Fe(C_6H_5O_7) \cdot 2(NH_4)_3C_6H_5O_7 \cdot (NH_4)C_6H_7O_7 + 2H_2O.$$

Blutlaugensalze. Als eigentümliche Verbindungen des Eisens sind noch das rote Blutlaugensalz oder Kaliumferricyanid $= K_3FeCy_6$ und das gelbe Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ zu nennen. Beide sind leicht kristallisierbar, in Wasser leicht löslich und geben mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge.

Das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) wird durch Glühen von Pottasche und fein verteiltem Eisen mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen hergestellt. Es bildet grosse, schön ausgebildete, gelbe Kristalle. Durch Behandlung mit Halogenen (Chlor oder Brom) wird dem Ferrocyankalium ein Atom Kalium entzogen und es entsteht Ferricyankalium, das prachtvoll dunkelrote Kristalle bildet. $K_4Fe(CN)_6 + Cl = KCl + K_3Fe(CN)_6$.

Beide Blutlaugensalze finden vielfache Anwendung bei den im II. Kap., S. 211 ff, beschriebenen Kopierverfahren. Das rote Blutlaugensalz wird, mit Natriumthiosulfat gemischt, als Abschwächer für Trockenplatten benutzt (Farmerscher Abschwächer); das gelbe als beschleunigender Zusatz bei gewissen Entwicklern, namentlich bei Hydrochinon. Bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf das Silber der Platten entsteht zunächst Ferrocyansilber, das sich im Natriumthiosulfat löst. In Verbindung mit Eisen-, Kupfer-, Uran- und anderen Metallsalzen dient das Ferricyankalium zum Tonen von Silberbildern.[2])

Mangan Mn (Atomgewicht 54,6) ist ein dem Eisen ähnliches Metall, dessen verschiedene Oxydationsstufen häufig in der Natur vorkommen.

Mangansuperoxyd MnO_2 findet sich als Braunstein in Form grauschwarzer kristallinischer Massen, die häufig einen Metallglanz zeigen. In der chemischen Technik wird der Braunstein vielfach als Oxydationsmittel benutzt und dient in der Photographie zur Herstellung von Magnesiumblitzpulver, weil er einen Teil seines Sauerstoffs leicht abgibt.

---

1) Meyers Jahrb. 96, 524.
2) Namias, Phot. Korr. 1894.

Kaliumpermanganat $KMnO_4$ (übermangansaures Kali). Die sauerstoffreichste Verbindung des Mangans ist das Manganheptoxyd Mn_2O_7, von dem sich die Übermangansäure $HMnO_4$ ableitet.

Das Kalisalz dieser Säure (Kaliumpermanganat) bildet bronzeglänzende, purpurschwarze, prismatische Kristalle, die sich in etwa 15 Teilen Wasser zu einer tiefviolettroten Flüssigkeit lösen. In neutraler oder alkalischer Lösung gibt das Permanganat Sauerstoff an oxydierbare Körper ab, indem Braunstein (MnO_2) entsteht; in saurer Lösung oxydiert das Permaganat noch energischer, indem es selbst bis zu Manganoxydul (MnO) reduziert wird. In der Photographie benutzt man das Kaliumpermanganat zur Reinigung von Silberbädern, die mit organischen Substanzen verunreinigt sind. Man tropft so lange eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat in das Silberbad, bis letzteres einige Minuten lang schwach rosenrot gefärbt bleibt. Namias[1]) empfieht eine mit etwas Schwefelsäure versetzte, sehr verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat zum Abwäschen von photographischen Silberbildern. Dabei entfärbt sich die Lösung und verliert dann ihre Wirksamkeit. Braune, von Braunstein herrührende Flecken oder Färbungen, die das Permanganat hinterlässt, entfernt man am besten mit etwas Natriumbisulfit.

Das Kaliumpermanganat dient auch zur Herstellung von Blitzlichtpulver. Passiert es einmal, dass dieses Pulver unverbrannt umhergeschleudert oder verschüttet wird, so verursacht das Permanganat sehr hässliche Flecken.

Gewisse Manganisalze lernten wir im II. Kap., S. 217, als lichtempfindlich kennen.

Chrom Cr (Atomgewicht 51,7) kommt in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein vor. Das Chrom ist ein hellgraues, äusserst schwer schmelzbares, sehr hartes Metall, das an der Luft erhitzt ähnlich wie Stahl anläuft. Ähnlich wie das Mangan bildet das Chrom mehrere Oxydationsstufen, die sich zum Teil wie Säuren verhalten.

Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3$ (schwefelsaures Chromoxyd) bildet eine schwer kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Masse. Wie alle Chromoxydsalze gibt das Chromisulfat violette oder dunkelgrüne Lösungen, violette in der Kälte, dunkelgrüne in der Wärme, letztere gehen bei langem Stehen in die violette Modifikation über. Mit Kaliumsulfat gibt das Chromisulfat ein in schönen, tiefvioletten Oktaëdern kristallisierendes Doppelsalz, Chromalaun $CrK(SO_4)_2 + 12H_2O$.

1) S. Eders Jahrb. 15, 167.

Der Chromalaun besitzt, ähnlich wie der gewöhnliche (Aluminium)-Alaun, und in noch höherem Grade, die Eigenschaft, Gelatine zu härten und findet deshalb in der Photographie vielfache Anwendung. Namentlich der basische Chromalaun härtet die Gelatine ausserordentlich stark, (siehe unter Gelatine, S. 347). Man erhält den basischen Chromalaun, wenn man zu einer Lösung von Chromalaun vorsichtig so lange Ammoniak oder verdünnte Natronlauge hinzusetzt, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Chromhydroxyd nicht mehr löst und eben bestehen bleibt.

Eine geringe Menge Chromalaunlösung wird oft zu Gelatineemulsion gesetzt, um das Erstarren zu beschleunigen und das Loslösen und Kräuseln der Gelatineschicht bei heissem Wetter zu verhindern.

Von ausserordentlicher Wichtigkeit für die Photographie sind die Salze der Chromsäure $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$, und namentlich die der Dichromsäure $H_2Cr_2O_7 = H_2CrO_4 + CrO_3$. Diese an sich sehr beständigen Verbindungen werden bei Gegenwart organischer Substanzen wie Gelatine, Eiweis, Zucker, Papier u. dgl. am Lichte reduziert, indem sie in Chromdioxyd übergehen. Auf diesen photochemischen Reaktionen beruhen eine ganze Menge von höchst wichtigen photographischen Druckverfahren, die im II. Kap., S. 226 bis 242, näher besprochen wurden.

Folgende Chromverbindungen werden in der photographischen Praxis angewendet:

Chromtrioxyd CrO_3 (Chromsäure) bildet rote Nadeln, die in feuchter Luft zerfliessen, im Wasser sehr leicht löslich sind, bei 190° schmelzen und bei 300° sich unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Durch organische Stoffe, Alkohol, Weinsäure, Zucker, Papier wird sie sogleich desoxydiert, weshalb die konzentrierte Lösung nicht durch Papier filtriert werden kann. Mit starkem Alkohol oder Ammoniak betröpfelt bewirkt die Chromsäure Entzündung unter Erglühen und Bildung von Chromoxyd. Man benutzt sie ihres kräftigen Oxydationsvermögens wegen zur Zerstörung mancher organischer Unreinigkeiten auf photographischen Glasplatten, z. B. Lack, Fett, Kollodium usw. Lea empfiehlt dazu eine mit Schwefelsäure versetzte chromsaure Kalilösung, die freie Chromsäure enthält. Die leichte Reduzierbarkeit der Chromsäure zeigt sich auch noch in ihren Salzen. Bei der Reduktion der Chromsäure entsteht entweder Chromsuperoxyd (CrO_2) oder Chromoxyd Cr_2O_3.

Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ (saures oder rotes chromsaures Kali,

Kaliumbichromat); es bildet schöne rote Kristalle, die sich tieforange im Wasser lösen. 10 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1 Teil Salz, bedeutend mehr in der Siedehitze; es lässt sich daher leicht umkristallisieren. In Alkohol ist es unlöslich. Es ist giftig und veranlasst, in Wunden gebracht, Geschwüre, worauf beim Arbeiten damit zu achten ist.

Kaliumchromat K_2CrO_4 (neutrales chromsaures Kali), welches seltener angewendet wird, kristallisiert in zitrongelben Prismen, die sich leicht in Wasser lösen. 1 Teil des Salzes bedarf zur Lösung etwa 2 Teile Wasser. Die Lösung reagiert alkalisch und zeigt die gelbe Farbe selbst bei starker Verdünnung. In Alkohol ist es unlöslich. Das Salz ist wenig beständig, schon die wässerige Lösung zersetzt sich zum Teil beim Verdampfen, indem saures chromsaures Kali anschiesst. Setzt man Säuren (selbst schwache) hinzu, so färbt sich die Lösung sogleich gelbrot unter Bildung von saurem chromsauren Salz.

Die **Natriumsalze** der Chromsäure, sowohl das neutrale (Na_2CrO_4), als das saure ($Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$), sind den entsprechenden Kalisalzen ähnlich und zeichnen sich durch eine grosse Löslichkeit im Wasser aus. Dieser Umstand erschwert ihre Reindarstellung.

Husnick empfiehlt zu allen Prozessen, als: Photolitho- und Zinkographie, Leimtypie, Pigmentprozess, Einstaubverfahren, das doppeltchromsaure Natron.

Das genannte Salz ist in technisch-reinem Zustande mehr als um ein Drittel billiger, als das gleichnamige Kalisalz.

Eine zweite angenehme Eigenschaft des doppeltchromsauren Natrons ist dessen enorme Löslichkeit in Wasser, so dass bei Anwendung von starken Bädern, oder reichlichem Zusatz zum Albumin, Gelatine, Dextrin usw., dieses Salz niemals auskristallisieren kann. — Wie bekannt, löst sich das saure Kalisalz je nach der Temperatur des Wassers in dessen 10—12fachem Gewichte auf, während das saure Natronsalz die Herstellung einer Lösung gestattet, die in 100 *ccm* 100 *g* kristallisiertes Natriumbichromat enthält.

Obgleich das Natrium ein viel geringeres Atomgewicht besitzt, als das Kalium, so kauft man in einem Kilogramm des betreffenden Natronsalzes doch nicht mehr Chromsäure, als im gleichnamigen Kalisalze, da das Kaliumbichromat wasserfrei, das Natriumbichromat mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert. In der Tat enthalten beide Salze fast genau gleichviel Chromsäure.

Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$. Das neutrale chromsaure

Ammon ist dem entsprechenden Kalisalze ähnlich, jedoch schwerer löslich und sehr leicht zersetzbar.

Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ saures chromsaures Ammon ähnelt dem sauren chromsauren Kali; es bildet rote Kristalle, die kein Wasser enthalten; es löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol; 1 Teil des Salzes bedarf nur 4 Teile Wasser zur Lösung. Das im Handel vorkommende saure chromsaure Ammon ist nicht selten ein dreifach saures Salz. Beim Erhitzen zersetzt sich das trockene Salz heftig unter Funkensprühen und Bildung von lockerem grünen Chromoxyd.

Sonstige Chromate. Von den übrigen chromsauren Salzen heben wir als photographisch wichtig das chromsaure Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul hervor. Diese sind unlöslich und werden daher durch Vermischen von chromsaurem Kali mit den betreffenden Metallsalzlösungen leicht erhalten.

Bleichromat $PbCrO_4$ gibt die bekannte Anstrichfarbe Chromgelb. Als basisches Salz erscheint es rot, beide dienen zur Verstärkung von Negativen.[1]) Das chromsaure Silberoxyd Ag_2CrO_4 ist von schön dunkelroter Farbe und in Wasser wenig löslich. Eine silberchromathaltige Chlorsilberkollodiumemulsion dient neuerdings zur Herstellung des hart kopierenden sogenannten Rembrandtpapiers.[2])

Die höchste Oxydationsstufe des Chroms bildet die sehr unbeständige Überchromsäure $HCrO_5$. Überschichtet man eine Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) haltige Lösung mit Äther und fügt nun einige Tropfen einer mit Schwefelsäure angesäuerten konzentrierten Lösung eines Chromats oder Dichromats hinzu, so nimmt der Äther beim Umschütteln eine prachtvoll blaue Farbe an, die von Überchromsäure herrührt. Diese Reaktion gestattet sowohl den Nachweis von Chromsäure wie von Wasserstoffsuperoxyd (s. dieses).

Wolfram W und Molybdän Mo sind ziemlich seltene Elemente ohne Bedeutung für die photographische Praxis. Nur das wolframsaure Natron wird zuweilen zum Ansetzen der Goldbäder verwandt.

Uran U (Atomgewicht 237,8) ist ein ziemlich seltenes Element. Das bekannteste der im Handel vorkommenden Uransalze ist das salpetersaure Uran $(UO_2[NO_3]_2 + 6H_2O)$, richtiger Uranylnitrat genannt, weil darin, wie in anderen Uranoxydsalzen, das zweiwertige

---

1) S. II Kap., S. 92.
2) S. S. 304.

Radikal UO_2 (Uranyl) angenommen werden kann. Es bildet schöne gelbe Kristalle, löst sich in Wasser, Alkohol und Äther; in hoher Temperatur wird es zersetzt. Das Uranylnitrat dient zur Herstellung von Uranbildern (s. II. Kap., S. 242), ferner mit Ferricyankalium gemischt als Uranverstärker und zum Tonen von Bromsilberdrucken. Der Chlorsilberkollodiumemulsion beigefügt bewirkt das Urannitrat härteres Kopieren.

F. Metalle der Zinngruppe.

Blei Pb (Atomgewicht 205,4). Dieses bekannte Metall findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz (Schwefelblei). In der Photographie werden nur zwei Bleisalze vielfach verwendet.

Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ (salpetersaures Bleioxyd) entsteht beim Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure. Es bildet weisse, schwere, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Man benutzt das Bleinitrat als Zusatz zu Tonfixierbädern. Mischt man eine Lösung von Bleinitrat mit Natriumthiosulfatlösung, so entsteht zuerst ein weisser dicker Niederschlag, der sich im Überschuss von Thiosulfat leicht auflöst. Eine solche Lösung von Blei-Natrium-Thiosulfat erzeugt auch ohne Goldzusatz auf Chlorsilberpapieren einen ganz angenehmen Ton, Valenta wies nach, dass so getonte Bilder sehr haltbar sind. Beim nassen Verfahren dient eine Mischung von Bleinitrat und Ferricyankalium als Bleiverstärker (s. II. Kap., Seite 92).

Bleiacetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$ (essigsaures Bleioxyd, Bleizucker) bildet durchsichtige, süss schmeckende, aber sehr giftige Kristalle, die sich in reinem Wasser klar, in Brunnenwasser meist trübe auflösen; durch Zusatz von etwas Essigsäure klärt sich die Lösung. Das Bleiacetat dient zu denselben Zwecken wie das Bleinitrat.

Silber Ag (Atomgewicht 107,1). Dieses für die Photographie so ausserordentlich wichtige Metall findet sich in der Natur nur selten gediegen; die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz (Schwefelsilber) und silberhaltiger Bleiglanz. Wir lernten im II. Kap., S. 84 u. 98 ff., die verschiedenen Modifikationen kennen, in denen das Silber auftreten kann; von besonderem Interesse sind die kolloidalen Formen des Silbers (Silberhydrosole). Der Photograph gewinnt metallisch Silber als unscheinbares graues Pulver, wenn er die gebraucht Fixierbäder mit Zinkstaub ausfällt; beim Drücken oder Reiben i

einem harten Gegenstand nimmt das Silberpulver Metallglanz an. Von allen Silberoxydsalzen ist das wichtigste das

Silbernitrat $AgNO_3$ (salpetersaures Silber, Höllenstein). Diese Substanz ist für den Photographen das, was dem Chemiker die Schwefelsäure, dem Mechaniker das Eisen ist. Alle für die Photographie wichtigen Silberverbindungen werden aus dem Silbernitrat hergestellt.

Das Salz kommt in zweierlei Formen im Handel vor, als kristallisiertes und als geschmolzenes Silbernitrat. Beide finden in der Photographie Verwendung. Sie werden dargestellt durch Auflösen des reinen Silbers in Salpetersäure. Diese Auflösung geht bei Anwendung von starker Salpetersäure leicht von statten, namentlich wenn das Silber fein verteilt ist. Man benutzt am besten eine gute mit Trichter bedeckte tiefe Porzellanschale. Beim Auflösen des Silbers entweichen rote, sehr giftige Dämpfe von Stickoxyden. Nachdem das Metall aufgelöst ist, verjagt man die überschüssige Säure durch Abdampfen bei gelinder Wärme; sobald der grösste Teil des Wassers verdampft ist und die Masse dick wird, muss die Schale zugedeckt werden. Nach Vertreibung der letzten Anteile Feuchtigkeit erhitzt man vorsichtig, dann schmilzt die ganze Masse und fliesst ruhig. Waren mit den Rohmaterialien organische Substanzen gemengt, so wird die Masse beim Schmelzen schwarz, indem sich pulveriges Silber ausscheidet, dann muss man noch einmal in wenig Wasser lösen und mit einigen Tropfen Salpetersäure eindampfen; man bekommt so das Ganze völlig weiss. War Kupfer im Silber, so war die Lösung blau, beim Schmelzen zersetzt sich jedoch das Kupfernitrat unter Abscheidung von Kupferoxyd, das beim Wiederauflösen der Schmelze in Wasser zurückbleibt und abfiltriert werden kann. So erhält man auch aus kupferhaltigem Silber reines Silbernitrat. Das Schmelzen des Silbernitrats ist übrigens eine heikle Operation: erhitzt man zu stark, so zersetzt sich auch das Silbernitrat unter Entwicklung roter Dämpfe und Bildung von Silbernitrit oder sogar metallischem Silber. Das Lösen des Silbers und das Schmelzen des Silbersalzes darf nicht in Räumen vorgenommen werden, wo Papiere oder gar Bilder liegen. Durch die fortwährend stattfindende Gasentwicklung werden winzige Stäubchen von Silbernitrat weit weggeführt und in kurzer Zeit bedecken sich sämtliche in dem Zimmer befindliche Papiere mit feinen im Lichte braun werdenden Punkten, selbst die weit entfernten.

Es ist übrigens durchaus nicht lohnend, sich der Mühe der Selbstherstellung des Silbernitrats zu unterziehen. Man tauscht viel besser sein wiedergewonnenes Silber in einer Scheideanstalt gegen

reines Silbernitrat ein, das stets viel besser ist als das mühsam selbst bereitete.

Das Silbernitrat ist ein wasserfreies, in reinem Zustande neutral reagierendes Salz. Zur Prüfung der Reaktion legt man einen kleinen Kristall auf Lackmuspapier und befeuchtet mit einem Tropfen reinen destillierten Wassers. Gegenwart von Säure beeinträchtigt die Empfindlichkeit der in der Lösung des Silbersalzes präparierten photographischen Kollodiumplatten.

Selten ist das Silbersalz mit Salpeter verfälscht, es kristallisiert selbst mit Salpeter zusammen. Der Salpeter schadet zwar dem Prozesse nichts, wohl aber dem Geldbeutel. Zur Prüfung auf Salpeter glüht man eine Probe des Höllensteins im Porzellantiegel bis zur völligen Zersetzung und befeuchtet dann mit Wasser. Färbt dieses das rote Lackmuspapier blau, so ist Salpeter im Höllenstein enthalten.

Mancher Höllenstein enthält auch etwas Chlorsilber, dieses scheidet sich alsdann beim Lösen in viel Wasser aus. Konzentrierte Lösungen von Höllenstein lösen nämlich Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber auf, letzteres am leichtesten, die ersten beiden nur schwierig (s. S. 126).

Höllenstein ist das einzige der bekannten Silbersalze, welches sich leicht in Wasser löst. Es löst sich im gleichen Gewicht Wasser, schwerer bei Gegenwart von Salpetersäure. Kochender Alkohol löst $1/4$ seines Gewichtes an Silbersalz, lässt aber beim Erkalten fast alles wieder fallen. In 96grädigem Alkohol lösen sich in der Kälte etwa $3 1/2$ % Silbernitrat. Die leichte Löslichkeit in Wasser erlaubt Flüssigkeiten von grosser Konzentration herzustellen. Solche Lösungen sind die photographischen Silberbäder, die man in sehr verschiedener Konzentration anwendet, um damit durch Wechselzersetzung andere lichtempfindliche Silberverbindungen zu erzeugen.

Reines Silbernitrat ist lichtbeständig, bei Gegenwart organischer Stoffe wird es aber am Licht reduziert unter Abscheidung von schwarzem metallischem Silber. So erzeugt Silbernitrat an den Fingern tiefschwarze Flecke, die sich am besten mit Cyankalium entfernen lassen. Will man die Anwendung dieses gefährlichen Salzes vermeiden, so betupft man die Flecken mehrfach mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium, danach mit starker Natriumthiosulfatlösung.

Versetzt man eine Silbernitratlösung vorsichtig mit Ammoniak, so entsteht zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag von Silberoxyd, der sich bei weiterem Ammoniakzusatz leicht wieder auflöst. Diese Lösung wird unter dem Namen „Silberoxydammoniak“ vielfach bei der Herstellung von Bromsilberemulsionen benutzt.

Silbersulfat Ag_2SO_4 (schwefelsaures Silberoxyd) ist in Wasser sehr schwer löslich. Dieses Salz entsteht beim Versetzen einer konzentrierten Silbernitratlösung mit Natriumsulfat als kristallinischer Niederschlag. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0.58 Teile Silbersulfat.

Silberthiosulfat $Ag_2S_2O_3$ (unterschwefligsaures Silberoxyd) ist für die Photographie von besonderem Interesse, weil es mit Natriumthiosulfat verschiedene Doppelsalze bildet;[1]) auf dieser Reaktion beruht die „Fixierung" der Silberbilder. Übergiesst man eine Brom- oder Chlorsilberplatte mit Natriumthiosulfat, so bildet sich zunächst durch doppelte Zersetzung Brom- oder Chlornatrium und in Wasser kaum lösliches Silberthiosulfat. Letzteres löst sich nur in überschüssigem Natriumthiosulfat leicht auf unter Bildung des leicht löslichen Doppelsalzes $Ag_2S_2O_3, 2Na_2S_2O_3$. Ist kein Überschuss von Fixiernatron vorhanden, so bildet sich ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz $Ag_2S_2O_3, Na_2S_2O_3$. Diese Verbindung lässt sich durch Waschen kaum aus der Schicht entfernen und gibt Veranlassung zur Entstehung brauner Flecken, die das Bild verderben. Man muss daher die Platten stets nach dem Verschwinden des Bromsilbers noch etwas länger im Fixierbade lassen und die Fixierbäder nicht zu sehr ausnutzen. Bemerkt man, dass in einem öfters gebrauchten Bade das Fixieren langsam vor sich geht, so schütte man das Bad in ein grösseres Vorratsgefäss, um daraus später das gelöste Silber wiederzugewinnen. Da von dem in den käuflichen Platten und Papieren enthaltenen Silber etwa 80% in die Fixierbäder übergehen, ist auch für einen kleinen Betrieb die Wiedergewinnung des Silbers äusserst lohnend. Die öfters vorgeschlagene Fällung der Fixierbäder mit Schwefelalkali ist sehr unzweckmässig, da sich das gefällte Schwefelsilber nicht gut filtrieren lässt und auch nicht gern auf Silbernitrat verarbeitet wird. Am zweckmässigsten ist es, auf je 1 Liter des alten Fixierbades etwa 10—20 *g* Zinkstaub zuzusetzen, den man vorher mit Wasser zu einem Brei anteigt. Man rührt häufig um und prüft nach einiger Zeit eine filtrierte Probe des Bades auf Silber, indem man etwas Schwefelnatrium oder Schwefelammonium zusetzt: entsteht eine schwarzbraune Färbung oder Fällung, so ist noch Silber in der Lösung enthalten; wenn alles Silber ausgefällt ist, erscheint der Niederschlag weisslich (Schwefelzink). Das gefällte, mit überschüssigem Zinkstaub gemischte pulvrige Silber wird gut ausgewaschen und zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salzsäure so lange digeriert, bis

1) Eders Jahrb. 15, 598, siehe auch oben, Seite 276.

keine Gasentwicklung mehr stattfindet, auch nicht **bei Zusatz** von etwas starker Salzsäure. Man wäscht wiederum gut mit Wasser und trocknet das Silber. Will man dasselbe noch von geringen Verunreinigungen befreien, so löst man es am besten in reiner verdünnter Salpetersäure auf, fällt die stark verdünnte, filtrierte Lösung mit Salzsäure, sammelt das gefällte Chlorsilber auf einem Filter und reduziert es, nachdem es gut ausgewaschen wurde, indem man es in einer Porzellanschale mit schwach salzsäurehaltigem Wasser übergiesst und einige Stücke blankes Zinkblech in die Masse hineinlegt. Der Reduktionsprozess beginnt sofort, indem das weisse Chlorsilber in graues Silber übergeht. Nach Beendigung der Reduktion wäscht man mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und trocknet schliesslich das reine Silber.

Silberphosphat Ag_3PO_4 (phosphorsaures Silber) entsteht als hellgelber Niederschlag beim Vermischen von Silbernitratlösung mit Natriumphosphat (s. S. 103). Valenta empfahl das Silberphosphat zur Herstellung weich kopierender Chlorsilberkollodiumemulsionen. (Eders Jahrb. 15, 130).

Von den Haloidsalzen des Silbers (AgCl, AgBr, AgJ) war im II. Kapitel dieses Werkes ausführlich die Rede (Seite 104 bis 131). Auch wurden dort verschiedene lichtempfindliche organische Silbersalze besprochen (Seite 132 ff.).

Kupfer Cu, Atomgewicht 63,1. Die Verbindungen des Kupfers haben in der Photographie nur geringe Anwendung gefunden.

Kupferchlorid $CuCl_2 + 2H_2O$ entsteht beim Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure; ein blaugrünes, in Wasser leicht lösliches Salz. Man benutzt das Kupferchlorid als Abschwächer für Negative, deren Silber durch die Einwirkung des Kupferchlorids Chlorsilber bildet, das durch Fixiernatron entfernt wird. Ähnlich wie Kupferchlorid wirkt auch Eisenchlorid. Man kann aber auch Negative mit Hilfe von Kupferchlorid verstärken, indem man sie mit einer Lösung von Kupferchlorid, Ferricyankalium und Ammoniumcitrat behandelt. Die schwarze Farbe des Negativs geht dabei in ein rötliches, beim Kopieren sehr stark deckendes Braun über (Kupferferrocyanid). Dieselbe Lösung dient zur Kupfertonung von Bromsilberdrucken. In Chlorsilberkollodiumemulsionen wirkt das Kupferchlorid ähnlich wie Silberchromat oder Urannitrat, es bewirkt härteres Kopieren.

Kupferbromid $CuBr_2$ ist dem Kupferchlorid ähnlich und wird wie dieses benutzt. Eine Lösung von Kupferbromid führt das Silber eines Negativs in Bromsilber über, bleicht also das Negativ.

Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$ (schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol). Dieses gewöhnlichste Kupfersalz bildet grosse, schön blaue Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen. Versetzt man die Lösung des Kupfervitriols mit Chlornatrium oder Bromkalium, so wirkt dieselbe wie Kupferchlorid bzw. Kupferbromid. Die hellblaue, wässrige Lösung von Kupfervitriol wird durch Ammoniak zunächst gefällt, der Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak leicht zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die als Flüssigkeitsfilter zuweilen Verwendung findet.

Zinn, Sn, Atomgewicht 118. Das Zinn ist ein weisses, an der Luft sehr beständiges, weiches und äusserst dehnbares Metall vom spez. Gew. 7,28. Zu papierdünnem Blech ausgewalzt (Stanniol) dient es zum Einpacken von Trockenplatten, die für die feuchten Tropen bestimmt sind.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen, Stannoverbindungen vom Typus $SnCl_2$ und Stanniverbindungen vom Typus $SnCl_4$. Das Stannochlorid $SnCl_2$ (Zinnchlorür) ist ein farbloses Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Bei unzweckmässiger Aufbewahrung oxydiert sich das Zinnchlorür leicht und ist dann selbst in Salzsäure nicht mehr klar löslich. Das Zinnchlorür ist ein starkes Reduktionsmittel, das aus Edelmetallösungen die Metalle abscheidet, Chlorsilber zu Silber reduziert usw.

G. Die Edelmetalle.

Gold Au, Atomgewicht 195,7. Das Gold wird von keiner Säure angegriffen, es löst sich nur in einer Mischung von Salpeter- und Salzsäure, die man Königswasser nennt, zu Chlorgold. Das Gold bildet zwei Arten von Verbindungen: Auroverbindungen, wie AuCl (Goldchlorür) und Auriverbindungen, wie $AuCl_3$ (Goldchlorid).

Goldchlorid $AuCl_3$ (Chlorgold) löst sich mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol und Äther, beim Abdampfen bildet es anfangs gelbe, zerfliessliche Kristalle ($AuCl_3 + HCl$), die den Hauptbestandteil des käuflichen Chlorgolds bilden; setzt man das Abdampfen noch weiter fort, so erhält man eine braune, zerfliessliche Salzmasse, neutrales Chlorgold, das sich jedoch leicht unter Verlust von Chlor in Goldchlorür (AuCl) verwandelt. Die wässerige Lösung des Chlorgoldes zersetzt sich im Lichte, namentlich wenn sie möglichst neutral ist, und es scheidet sich hierbei metallisches Gold, teils von brauner, teils von roter Farbe ab. Auf Papier getragen und getrocknet kann

es zum Kopieren von Bildern dienen. Bei Gegenwart organischer Substanz wird es am Licht sehr rasch reduziert.

Golddoppelchloride. Das Goldchlorid hat grosse Neigung, mit anderen Chloriden Doppelsalze zu bilden, die zum Teil schön kristallisieren und beständiger sind, als Chlorgold für sich allein, sich aber im übrigen ganz dem letzteren ähnlich verhalten. Diese Doppelsalze sind als Salze der Aurichlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$ aufzufassen. Sie werden in der Photographie an Stelle des reinen Chlorgoldes vielfach angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es gehört hierher das Kaliumgoldchlorid ($KAuCl_4 + 5H_2O$), das gelbe an der Luft verwitternde Kristalle bildet.

Das Natriumgoldchlorid ($NaAuCl_4 + 2H_2O$) kristallisiert in luftbeständigen gelben Prismen.

Das Calciumgoldchlorid ($Ca[AuCl_4]_2 + 6H_2O$) bildet ebenfalls gelbe Kristalle.

Letzteres wird in der Photographie nur wenig angewendet, die beiden ersteren desto mehr. Nicht selten sind dieselben mit freiem Chlorkalium oder Chlornatrium verunreinigt. Man erkennt diese Verunreinigung am besten durch Lösen der Salze in absolutem Alkohol, wobei gedachte Verunreinigungen zurückbleiben. Nicht selten stellen die Photographen, um ihrer Reinheit gewiss zu sein, die Salze selbst dar. Man löst zu dem Zwecke 1 Teil Gold in einer Mischung von 1 Teil Salpetersäure und 4 Teilen Salzsäure und verdampft in einer Schale, die mit einem Trichter bedeckt ist, bis zur Kristallisation, löst dann das Ganze in 8 Teilen Wasser (wodurch etwa beigemengtes Chlorsilber sich ausscheidet), versetzt mit 0,28 Teilen Chlorkalium oder 0,25 Chlornatrium, filtriert und verdampft in mässiger Wärme bis zur Kristallisation. Oft enthalten die Kristalle noch viel freie Säure, dann muss man sie zu wiederholten Malen mit Wasser übergiessen und im Wasserbade zur Trockne verdampfen. Wegen der sich entwickelnden schädlichen Dämpfe ist die Selbstbereitung von Goldsalzen keine angenehme Operation und bietet ebenso wenig Vorteile wie die Selbstherstellung von Silbernitrat.

Die Lösungen des Goldchlorids und seiner Verbindungen sind ausserordentlich leicht reduzierbar. Schon die Gegenwart organischer Substanzen in der Lösung bewirkt ein Niederschlagen von Gold in braunem oder rotem Zustande.

Noch schneller erfolgt die Reduktion durch Eisenvitriol oder Oxalsäure. Beide fällen aus den Goldlösungen das Metall als braunes Pulver $2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3$. Dieses Ver-

halten benutzt man bei der Verarbeitung der Goldrückstände in der Photographie; man säuert dieselben mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt sie mit Eisenvitriollösung. Zinnchlorür fällt das Gold purpurfarben (Goldpurpur).

Über Entwicklung mit Goldchlorid siehe Seite 155.

Aurate. Alkalien (Kali und Natron) so wie kohlensaure Alkalien geben mit dem Goldchlorid lösliches goldsaures Kali und Natron (Aurate), das Kalisalz hat die Formel $KAuO_2 + 3H_2O$; ähnliche Verbindungen bilden sich jedenfalls auch beim Versetzen von Goldlösung mit borsaurem und phosphorsaurem Natron, welche Salze in der Photographie im Tonungsprozess (s. u.) gebräuchlich sind.

Das Goldoxydul bildet mit unterschwefliger Säure ein Salz ($Au_2S_2O_3$), das jedoch nur in Verbindung mit unterschwefligsaurem Natron als Goldoxydulnatriumthiosulfat

$$Au_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 + 4H_2O$$

bekannt ist. Dieses bildet sich beim tropfenweisen Versetzen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Goldchlorid oder Goldchlorür (1 Teil Goldchlorid zu 3 Teilen des Natronsalzes) und Versetzen mit Alkohol, wobei es sich als weisse Salzmasse ausscheidet. Es wurde früher nach Fizeau's Vorgang beim Vergolden der Daguerreotypen, später zum Tonen verwendet. Die zu diesem Zweck gebrauchte Mischung von Goldchlorid und unterschwefligsaurer Natronlösung enthält nach Müller auch Goldchlorürnatrium (s. u.).

Der Tonprozess. Ebenso leicht wie durch die oben genannten Reduktionsmittel wird das Gold durch viele Metalle gefällt, so durch Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber. Übergiesst man ein Silberbild mit Goldlösung, so verändert es alsbald seine Farbe, dieselbe wird mehr violett bis blau; hierbei schlägt sich ein Teil des Goldes an Stelle des Silbers nieder. ($AuCl_3 + 3Ag = 3AgCl + Au$); darauf gründet sich der photographische Tonungsprozess.

Diese Reduktion geht sowohl mit einfachem Chlorgold als auch bei den mit Alkalien versetzten Goldlösungen vor sich, doch ist es eigentümlich, dass die Farbe des Niederschlags und somit die der getonten Bilder verschieden ist, je nach der Reaktion des Bades. In sauren Goldlösungen werden die Bilder mehr rötlich, in neutralen (welche man erhält, wenn man das Chlorgold mit kohlensaurem Kalk schüttelt und filtriert) mehr blauviolett, in alkalischen mehr schwarzviolett.

Unter verschiedenen Umständen verliert das Goldchlorid einen Teil seines Chlors und geht in Goldchlorür (AuCl) über. Schon durch blosses Erhitzen auf 200° geschieht dies. Das Goldchlorür

bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver, das ähnlich dem Goldchlorid mit Chlormetallen lösliche Doppelsalze zu bilden scheint. So erwähnt Meillet das $NaClAuCl$ als ein lösliches kristallisierbares Salz.

Das Goldchlorür bildet sich in Goldchloridlösungen, die einen kleinen Überschuss von Alkali enthalten, oft freiwillig; dies geschieht in den photographischen Tonbädern, welche aus Goldchloridlösungen bestehen, die mit kohlensaurem, phosphorsaurem oder borsaurem Natron versetzt sind;[1]) das Chlor des Chlorgoldes wirft sich zum Teil hier auf das freie Alkali und bildet unterchlorigsaure Salze

$$(AuCl_3 + NaOH = AuCl + HCl + NaOCl).$$

Diese Umwandlung geht jedoch nur sehr langsam vor sich und erfordert mehrere Stunden, ehe sie vollendet ist. Nach dieser Zeit tonen die Bäder nicht mehr und erscheinen vollkommen farblos.

Versetzt man sie aber mit Salzsäure, so werden sie wieder gelb, indem das Chlorgold wieder hergestellt wird (Vogel)

$$(AuCl + NaOCl + 2HCl = AuCl_3 + H_2O + NaCl).$$

Goldcyanid. Man erhält Golddoppelsalze beim Versetzen von Cyankalium mit Goldlösung, wir erwähnen hier nur das Kaliumgoldcyanid ($KCN + Au[CN]_3$) und das Kaliumgoldcyanür ($KCN + AuCN$). Sie dienen beide zum Vergolden.

Platin Pt Atomgewicht 193,4. Das Platin ist ein weisses, ziemlich weiches, äusserst schwer schmelzbares Metall, das wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen hohe Wärmegrade und gegen chemische Agentien vielfache Anwendung zur Herstellung chemischer Gerätschaften findet. Wie die Verbindungen des Goldes dienen die Platinsalze in der Photographie nicht als lichtempfindliche Substanzen, sondern als Tonungsmaterial.

Platinsalze. Das Platin bildet Platinoverbindungen (Typus $PtCl_2$) und Platiniverbindungen (Typus $PtCl_4$). Sie sind sehr ausführlich studiert; ihr Verhalten im Licht kennt man jedoch nur teilweise.

Das wichtigste Platinsalz ist das Platinchlorid ($PtCl_4$), das ähnlich wie das Chlorgold hergestellt wird und sich diesem analog verhält; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich, bildet braune, zerfliessliche Kristalle, verliert leicht Chlor, ist lichtempfindlich und verbindet sich mit Alkalichloriden leicht zu Doppelsalzen, wie Kaliumplatinchlorid (K_2PtCl_6) und Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2 PtCl_6$. Diese sind goldgelb gefärbt und in

---

1) Siehe [illegible]

Wasser fast unlöslich; das Natrondoppelsalz ($Na_2PtCl_6 + 6H_2O$) ist dagegen leichtlöslich.

Diese Doppelsalze sind als Salze der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 aufzufassen. Das käufliche Platinchlorid besteht meist aus dieser Verbindung.

Platinchlorür $PtCl_2$ und seine Doppelsalze, z. B. Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4, welches rote Kristalle bildet und in 6 Teilen Wasser löslich ist, spielen eine grosse Rolle in der Platinotypie. Platinchlorür wird durch Kaliumferrooxalat zu fein verteiltem Platinmetall (Platinschwarz) reduziert.

Das Kaliumplatinchlorür ist das für die Photographie wichtigste Patinsalz, es wird durch Reduktion von Kaliumplatinchlorid erhalten.

Platintonung. Die Platinsalze werden wie die Goldsalze durch Silber reduziert. Taucht man ein Silberbild in Platinlösung, so wird metallisches Platin an Stelle des Silbers niedergeschlagen und auf diese Weise ein Platinbild erhalten ($PtCl_4 + 4Ag = 4AgCl + Pt$). Papierbilder lassen sich daher durch Platinsalze ähnlich tonen, wie durch Goldsalze, doch geben sie nicht so schöne Töne. Platinchlorid ist schwieriger reduzierbar, als Platinchlorür, man wendet deshalb zum Tonen fast ausschliesslich eine angesäuerte Lösung von Kaliumplatinchlorür an. Erwärmt man eine Lösung von Platinchlorid mit saurem weinsaurem Natron, so wird sie entfärbt und kann zum Tonen verwendet werden; setzt man das Erwärmen zu lange fort, so fällt metallisches Platin aus.

Die Hauptanwendung findet das Platin in der Platinotypie (Platindruck) (s. S. 243). Zur Präparation des Platinpapiers dient eine Mischung von Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür.

Iridium (Jr) Palladium (Pd) und Osmium (Os) sind dem Platin ähnliche Elemente. Die Chloride dieser sehr kostbaren Metalle werden zuweilen zum Tonen von Silberbildern benutzt.

V. Organische Basen.

Aliphatische Aminbasen. Ersetzt man die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyle, wie CH_3 (Methyl) oder C_2H_5 (Aethyl), so entstehen die sogenannten Aminbasen, z. B. Methylamin $NH_2 \cdot CH_3$, Dimethylamin $NH(CH_3)_2$ und Trimethylamin $N(CH_3)_3$. Die Gebr. Lumière untersuchten, ob diese Körper als vorteilhafte Ersatzmittel

der Alkalien in den photographischen Entwicklern dienen könnten.[1] Sie fanden, dass alle diese Basen sehr kräftig wirken, dass aber nur das Trimethylamin schleierfreie Bilder erzeugt. Eine praktische Anwendung dürfte das Trimethylamin seines höchst unangenehmen, heringslakeähnlichen Geruches wegen kaum finden. Über ein Additionsprodukt von Dimethylamin und Pyrogallol siehe S. 314.

Wird ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch den Essigsäurerest CH_2CO_2H ersetzt, so entsteht die Amidoessigsäure $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Glykokoll), ein Körper, der gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzt. Das Natriumsalz des Glykokolls $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$ besitzt natürlich keine sauren Eigenschaften mehr und wirkt in photographischen Entwicklern ähnlich wie das Trimethylamin als höchst energisches Alkali, ohne den üblen Geruch des Trimethylamins zu besitzen. Eine konzentrierte Lösung von Glykokollnatrium kam eine Zeitlang als „Pinakolsalz N"[2]) in den Handel. Der im Vergleich zur Soda oder Potasche sehr hohe Preis des Präparates stand jedoch der Einführung in die Praxis entgegen.

Thiosinamin $CS\begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot C_3H_5 \end{matrix}$ (Allylsulfoharnstoff) wurde als Fixiermittel empfohlen, weil es auch bei schlechtem Auswaschen den Bildern nicht wie das Fixiernatron gefährlich wird. Valenta[3]) fand, dass das Lösungsvermögen des Thiosinamins für Chlorsilber bei einer Konzentration von 1—10% ebenso gross ist wie das des Fixiernatrons. Für Bromsilber ist das Lösungsvermögen des Thiosinamins fünfmal geringer als das des Fixiernatrons; für Jodsilber noch viel ungünstiger. Das Thiosinamin kann danach höchstens als Fixiermittel für Chlorsilber in Betracht kommen, wenn seiner Verwendung der hohe Preis nicht im Wege steht.

Thiocarbamid $CS\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ (Sulfoharnstoff) besitzt ein noch viel geringeres Lösungsvermögen für Chlorsilber. Das Präparat dient zur Zerstörung von Gelbschleier und zur Umkehrung photographischer Negative, d. h. zur direkten Erzeugung von Positiven.[4])

1) Eders Jahrb. 13, 367.
2) Eders Jahrb. 17, 389.
3) Meyers Jahrb. [illegible] 591.
4) Eders Jahrb. 1902, [illegible]

Kessler[1]) empfahl das Thiocarbamid zur Bereitung von Goldtonbädern, die sich durch sparsames Arbeiten auszeichnen sollen, weil das Gold darin sehr gut ausgenutzt wird. Kessler empfahl folgendes Bad: 1 *g* Thiocarbamid wird in 50 *ccm* Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man zu 25 *ccm* Goldchloridlösung 1:100 soviel hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, wozu 14—15 *ccm* nötig sind. Die klare Lösung wird mit 0,5 *g* Zitronensäure oder Weinsäure versetzt, auf 1 Liter mit Wasser verdünnt und noch 10 *g* Chlornatrium zugegeben. Das Tonbad ist für alle Auskopierpapiere gut verwendbar.

Anilin $NH_2C_6H_5$ (Phenylamin) ist eins der wichtigsten Ausgangsprodukte für die Teerfarbenindustrie. Durch Oxydationsmittel z. B. Kaliumbichromat) wird das Anilin unter bestimmten Bedingungen in Anilinschwarz übergeführt. Diese Reaktion benutzt man im Anilindruckverfahren (s. S. 226), für das besonders ein rohes „Anilinöl“ d. h. eine Mischung von Anilin und Toluidin geeignet ist.

Formaldehyd. CH_2O. Dieser Körper entsteht bei gelinder Oxydation des Methylalkohols als ein äusserst stechend riechendes Gas. Eine konzentrierte Lösung des Formaldehyds kommt unter dem Namen Formalin in den Handel und wird vielfach zu Desinfektionszwecken verwandt. In der Photographie dient der Formaldehyd zum Härten der Gelatine und, ähnlich wie das Aceton, in Verbindung mit Sulfit als Alkaliersatzmittel. Gelatineplatten oder Papiere werden durch Einlegen in eine verdünnte Formalinlösung so stark gehärtet[2]), dass die Schicht heissem Wasser widersteht. Vor dem Alaun oder Chromalaun hat das Formalin den Vorteil, dass man die Bilder nach der Behandlung mit diesem Präparat nicht zu waschen braucht und dass bei mit Ferrocyaniden getonten Bildern die Farbe nicht geändert wird.

Auf der beim Aceton (S. 258) besprochenen Reaktion beruht die Anwendung des Formaldehyds in Entwicklern.

Beim Eindampfen des Formalins entsteht eine weisse feste Verbindung, Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, ein Polymeres des Formaldehyds, das leicht wieder in Formaldehyd übergeht. Diesen Körper benutzen die Gebr. Lumière & Seyewetz zur Herstellung des Formosulfits, das nach Eders Jahrb. 18, S. 500, aus 100 Teilen wasserfreiem Natriumsulfit und 3 Teilen Trioxymethylen besteht. Mischt man die Lösung des Formosulfits mit irgend einer Entwickler-

1) Eders Jahrb. 19, 218.
2) Eders Jahrb. 9, 460

substanz, so erhält man direkt, ohne Zusatz von Alkali, gebrauchsfertige Entwicklerlösungen.

VI. Reduktionsmittel und Entwickler.

In dem zweiten Kapitel dieses Buches wurden die für die praktische Photographie höchst wichtigen Prozesse besprochen, durch welche eine an sich unsichtbare Lichtwirkung auf Silberhaloidsalze sichtbar gemacht werden kann: die Entwicklungs- oder Hervorrufungsprozesse. Hierzu sind gewisse Reduktionsmittel nötig. Dieselben werden in saurer oder alkalischer Lösung benutzt. Im nassen Verfahren, wo man nur Silbernitratlösungen zu reduzieren hat, werden vorzugsweise saure Entwickler, wie Eisensulfat, angewendet; im Trockenverfahren (Chlor-, Brom- und Jodsilbergelatine bzw. -Kollodium) dagegen mit wenigen Ausnahmen alkalische Entwickler.

Die zur Entwicklung dienenden Ferrosalze wurden bereits S. 292 beschrieben.

Die Zahl der für photographische Entwicklung verwendbaren organischen Reduktionsmittel ist jetzt eine sehr beträchtliche.

Die Entwicklungssubstanzen und der Zusammenhang der chemischen Konstitution mit dem Entwicklungsvermögen wurden im II. Kapitel Seite 148, bereits kurz besprochen. Es bleibt uns noch übrig, hier die Eigenschaften der einzelnen Entwickler anzuführen.

Wir sahen (loc. cit.) dass das Entwicklungsvermögen an das Vorhandensein von zwei Gruppen im Molekül einer aromatischen Substanz, des Hydroxyls OH und der Amidogruppe NH_2, gebunden ist. Stets müssen zwei dieser Gruppen im Molekül der Verbindung vorhanden sein, die in Ortho- oder in Parastellung zueinander stehen [illegible]sen.

Entwickler wie Hydroxylamin, Hydrosulfit, Hydrazin und andere, [illegible]n keinerlei praktische Bedeutung zukommt, können wir hier [illegible]ehen.

A. Orthoderivate.

Die Orthoderivate sind im allgemeinen schwächere Entwickler [illegible] entsprechenden Paraverbindungen.

1. **Brenzkatechin** $C_6H_4\begin{matrix}OH\ (1)\\OH\ (2)\end{matrix}$, Ortho-Dioxybenzol. Das Brenz[illegible] bildet entweder farblose derbe Kristalle oder (sublimiert) [illegible] ist in Wasser sehr leicht löslich. In [illegible]naten entwickelt das Brenz[illegible] viel energischer.

Phenolate nennt man die salzähnlichen Verbindungen der Phenole (Oxybenzole), in denen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch ein Alkalimetall ersetzt ist, so kommt z. B. dem Brenzkatechinnatrium die Formel $C_6H_4(ONa)_2$ zu. Die Phenolate werden schon durch sehr schwache Säuren wie schweflige Säure oder Kohlensäure zerlegt, z. B.

Brenzkatechinnatrium	+	Kohlensäure	=	Brenzkatechin	+	Natriumkarbonat
$C_6H_4(ONa)_2$	+	H_2CO_3	=	$C_6H_4(OH)_2$	+	Na_2CO_3

Infolgedessen enthalten nur die mit Ätzalkali angesetzten Entwicklerlösungen das Phenolat der betreffenden Entwicklungssubstanz[1]), nicht aber die karbonatalkalischen Lösungen. Die Phenolate werden auch durch Natriumbikarbonat zersetzt, so kommt es, dass diese Substanz in Phenolatentwicklern verzögerd wirkt: die freien Phenole in karbonatalkalischer Lösung entwickeln, wie oben bereits erwähnt, viel weniger energisch als die Phenolate.

2. **Ortho-Amidophenol** $C_6H_4\begin{matrix}OH & (1)\\ NH_2 & (2)\end{matrix}$ Dieser Körper besitzt nur ein schwaches Entwicklungsvermögen: kräftiger wirkt das Methyl-ortho-amidophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ NH\cdot CH_3\end{matrix}$, gibt aber auch nur wenig gedeckte Platten. Methylorthoamidophenol kommt daher nicht für sich als Entwickler in Betracht, sondern nur gemischt mit anderen starke Deckung liefernden Entwicklungssubstanzen. Eine sehr zweckmässige Kombination von Hydrochinon mit Monomethylorthoamidophenolsulfat kommt unter dem Namen Ortol in den Handel. Dieser Entwickler liefert ausgezeichnet abgestufte Bilder und wird besonders für Bromsilberpapier empfohlen.

3. **Eikonogen** $C_{10}H_4\begin{matrix}NH_2\\ OH\\ SO_3Na\end{matrix}$ (α_1, Amido- β_1 Naphthol- β_3 Sulfosäure). Das Eikonogen, im Jahre 1889 von Andresen als Entwickler erkannt, ist neben dem Diogen, das sich nur durch eine zweite Sulfogruppe vom Eikonogen unterscheidet, die einzige praktisch verwendete Entwicklungssubstanz, die sich vom Naphthalin ableitet. Das Eikonogen wird, namentlich von Fachphotographen, entweder für sich oder mit Hydrochinon gemischt, noch vielfach benutzt.

4. **Pyrogallol** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3 Trioxybenzol, Pyrogallussäure) entsteht beim Sublimieren von Gallussäure unter Abspaltung von CO_2. Das Pyrogallol bildet sehr lockere, meist gelblich oder rosa weisse,

1) Eine Ausnahme bilden nur die mehr als zwei Hydroxyle enthaltenden Phenole.

leichte Kriställchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. In derberen Kristallen kommt das Pyrogallol unter dem Namen „Pirai" (Hauff) in den Handel. „Pyro" war lange Zeit die einzig bekannte organische Entwicklungssubstanz für Trockenplatten und wird noch jetzt in grossen Quantitäten verbraucht, weil es bei billigem Preise in der Tat vorzügliche Eigenschaften besitzt. Mit Soda gibt es einen langsamer, mit Potasche einen schneller wirkenden Entwickler, dessen einziger Fehler ist, dass er die Finger und bei nicht genügender Vorsicht auch die Platten leicht braun färbt.

Die Di- und Triphenolate des Pyrogallols $C_6H_3(ONa)_2OH$ und $C_6H_3(ONa)_3$ sind sehr unbeständig, ihre Lösungen absorbieren auch bei Gegenwart von Sulfit lebhaft Sauerstoff und färben sich rasch braun. Valenta fand,[1]) dass die Monophenolate dagegen genügend haltbare Entwicklerlösungen geben, deren Rapidität etwa dreimal so gross ist als die von Pyro-Soda.

Ein sehr zersetzliches Additionsprodukt von Pyrogallol mit Dimethylamin, welches keines Alkalizusatzes beim Entwickeln bedarf, kam eine Zeitlang als „Pyrophan" in den Handel (Eders Jahrb. 16, 322).

B. Paraderivate.

1. Hydrochinon $C_6H_4{OH\ (1) \atop OH\ (4)}$ (Para-Dioxybenzol). Das Hydrochinon bildet weisse oder schwach bräunliche, kleine Kristalle, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Versetzt man die Lösung mit etwas Schwefelsäure und fügt einige Tropfen Bichromatlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und scheidet gelbe Kristalle von Chinon aus, die einen sehr stechenden Geruch besitzen.

Bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen sind Hydrochinonlösungen sehr lange haltbar. Das Hydrochinon wurde schon 1880 von Abney als Entwickler vorgeschlagen, fand aber trotz seiner guten Eigenschaften infolge des sehr hohen Preises nur beschränkte Anwendung, bis der Preis desselben wesentlich sank. Seitdem wird es in sehr grossem Umfange benutzt.

In Verbindung mit Soda wirkt das Hydrochinon langsam, mit Potasche und namentlich als Phenolat bedeutend schneller und kräftiger. Die Vorzüge des Hydrochinonentwicklers sind Haltbarkeit und weite Abstimmbarkeit, die Nachteile Neigung zu harter Hervorrufung und starke Beeinflussung durch Temperaturunterschiede.

1) [illegible]

Bei niederer Temperatur büsst der Hydrochinonentwickler seine Wirkung fast ganz ein. Es ist selbstverständlich, dass die Eigenschaft des Hydrochinons, leicht übermässig gedeckte Negative zu liefern, unter Umständen kein Nachteil, sondern ein Vorzug sein kann.

2. **Adurol** $C_6H_3Br(OH)_2$ (Monobromhydrochinon). Das Adurol leitet sich vom Hydrochinon ab, indem ein Wasserstoffatom durch Brom (oder Chlor) ersetzt wird. Das Adurol ist in Wasser viel leichter löslich als Hydrochinon, liefert harmonische Negative und wird durch niedere Temperatur nicht in dem Masse beeinflusst wie das Hydrochinon. Über andere halogensubstituirte Entwicklungssubstanzen siehe Eders Jahrb. 14, 591.

3. **Para-Amidophenol** $C_6H_4 \begin{matrix} OH & (1) \\ NH_2 & (4) \end{matrix}$. Das Entwicklungsvermögen dieser Substanz wurde von Andresen im Jahre 1888 erkannt. In der Folge erlangten das Para-Amidophenol und einige seiner Derivate eine ausserordentliche Bedeutung, die unzweifelhaft noch wächst, nachdem (Januar 1906) das Patent und damit der Preis dieser Substanz gefallen ist. Infolge seiner Doppelnatur als Amin und als Phenol kommen dem Amidophenol gleichzeitig basische und saure Eigenschaften zu. In Wasser sehr schwer löslich, löst es sich in verdünnter Salzsäure zu salzsaurem Para-Amidophenol $C_6H_4(OH)NH_2 \cdot HCl$; in Natronlauge noch leichter zum Phenolat $C_6H_4(ONa)NH_2$. Versetzt man die salzsaure Lösung vorsichtig mit Alkali oder die Phenolatlösung mit Salzsäure, so fällt zunächst aus beiden Lösungen das freie Para-Amidophenol aus, das sich in einem wie im anderen Falle bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder auflöst. Mit Schwefelsäure und Bichromat entsteht wie beim Hydrochinon Chinon.

Obgleich wegen der Schwerlöslichkeit des Para-Amidophenols nur relativ verdünnte Entwickler mit Alkalikarbonaten hergestellt werden können, wirken diese doch sehr kräftig. Einen äusserst konzentrierten haltbaren Entwickler (Rodinal) erhält man bei Verwendung des Phenolats; das Rodinal der „Agfa" ist wohl für Amateure der populärste aller Entwickler.

4. **Metol** $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot CH_3 & (1) \\ OH & (4) \end{matrix}$ (Monomethyl-Para-Amidophenol).

Das Metol entsteht durch Eintritt einer Methylgruppe (CH_3) in die Amidogruppe des Para-Amidophenols. Dadurch ist die entwickelnde Kraft des Para-Amidophenols noch gesteigert und die Löslichkeit vermehrt worden. Als Metol kommt das Sulfat des

VII. Farbstoffe.

[illegible] optischen Sensibilisatoren.

[illegible] Sensibilisierung ist in [illegible] Platten [illegible] ist im II. Kapitel [illegible]

[illegible]

Sensibilisatoren gehören den Klassen der Phthaleïn- und der Chinolinfarbstoffe an. Die ersteren erregen die Empfindlichkeit für Grün, Grüngelb, bzw. Gelb, die letzteren sensibilisieren für alle Strahlengattungen bis zum äussersten Rot.

Wir können auf die zahlreichen schwachen, optischen Sensibilisatoren, welche nur noch theoretisches Interesse haben, hier nicht eingehen und folgen in der Anordnung der Farbstoffe wesentlich chemischen Gesichtspunkten. Es sei noch hervorgehoben, dass sich die Angaben über die Sensibilisierung auf Badeplatten beziehen; der Emulsion zugesetzt wirken manche Sensibilisatoren so gut wie gar nicht.

Azofarbstoffe.

In dieser grossen und wichtigen Farbstoffklasse sind sehr viele und gute Sensibilisatoren gefunden worden, namentlich gewisse kompliziertere Azofarbstoffe von trüber Nuance fanden vielfach praktische Anwendung, ohne jedoch den Vergleich mit den später zu besprechenden Chinolinfarbstoffen aushalten zu können. Die wichtigsten sensibilisierenden Azofarbstoffe sind:

Glycinrot (von Kinzlberger in Prag), sensibilisiert für Grün, Gelb und Rot ziemlich gut (von *E* bis $B^1/_2\ C$). Dieser Farbstoff wurde von Valenta und Neuhauss zum Sensibilisieren der Platten für Lippmannsche Farbenphotographie empfohlen und ist dadurch sehr bekannt geworden.

Benzonitrolbraun (von den Elberfelder Farbenfabriken) wirkt sehr kräftig von *E* bis $D^1/_2\ C$, also für Grün, Gelb und Orange.

Weitere Azofarbstoffe, die zum Teil noch besser als die genannten für Rot und Orange sensibilisieren, sind: Dianilschwarz R (Höchster Farbwerke), Plutoschwarz (Elberfelder Farbenfabriken), Wollschwarz 4 B (Agfa).

Zum Sensibilisieren von Trockenplatten mit diesen Farbstoffen verwendet man als Badeflüssigkeit zweckmässig wässrige Lösungen 1 : 10 000, denen man 1 % Ammoniak hinzufügt.

Rosanilinfarbstoffe.

Äthylviolett (Hexaäthylpararosanilin) wurde namentlich in Kombination mit Monobromfluoresceïn von Valenta als ausgezeichneter Rotsensibilisator für Bromsilberkollodium empfohlen; Bromsilbergelatineplatten erteilt Äthylviolett nur eine ganz geringe Rotempfindlichkeit. Das Äthylviolett kommt als praktisch verwendbarer Rotsensibilisator für Kollodiumemulsion auch heute noch in Betracht.

Formylviolett S 4 B (von L. Cassella) ist nach Valenta für Bromsilbergelatine gut brauchbar und sensibilisiert kräftig von *D* bis *C*.

In diese Gruppe gehört auch das Korallin, ein roter Farbstoff von nicht einheitlicher chemischer Zusammensetzung, den H. W. Vogel (s. S. 176) als optischen Sensibilisator für Bromsilberkollodium erkannte.

Phthaleïne.

So bezeichnet man gewisse, vom Phthalsäureanhydrid sich ableitende Farbstoffe, die gelb bis violettrot gefärbt sind. Die meisten Phthaleïne zeichnen sich durch Fluoreszenz und prachtvoll leuchtende Nuancen vor allen anderen Farbstoffen aus. Die basischen Phthaleïne (Rhodamine) sind als Sensibilisatoren weniger wichtig als die sauren Phthaleïne (Eosine). Die letztgenannten Farbstoffe kommen meist in Form ihrer Na- oder K-salze in den Handel. Verdünnte Salzsäure scheidet aus den wässrigen Lösungen die unlösliche Farbsäure in gelben bis roten Flocken ab, die leicht von Äther aufgenommen werden. Beim Vermischen mit Silbernitrat gibt die Lösung der Alkalisalze einen Niederschlag des betreffenden sehr schwer löslichen Silbersalzes, z. B. Eosinsilber (= Tetrabromfluoresceïnsilber).

Fluoresceïn $C_{20}H_{12}O_5$ (Uranin). Dieser Farbstoff trägt seinen Namen von der prachtvollen, grünen Fluorescenz der verdünnten alkalischen Lösung. Durch Zusatz von Säure wird die Fluorescenz aufgehoben. Das Fluoresceïn wirkt namentlich in Form seines Silbersalzes als kräftiger Grünsensibilisator für Bromsilberkollodium; für Gelatineplatten ist es dagegen wenig geeignet.

Die Wasserstoffatome des Fluoresceïns lassen sich zum Teil durch Halogene (Cl, Br, J) ersetzen. Dadurch entstehen gelbrote bis blaurote Farbstoffe, die Eosine. Je nach der Menge des in das Fluoresceïnmolekül eingeführten Broms unterscheidet man Monobromfluoresceïn, Dibromfluoresceïn (Eosin extra gelb), Tetrabromfluoresceïn (Eosin Gelbstich). Alle drei Farbstoffe finden namentlich in Form ihrer Silbersalze vielfache Anwendung zum Sensibilisieren von Bromsilberkollodium für Grün und Gelb. Das Monobromfluoresceïn wurde in letzter Zeit von Valenta als Grünsensibilisator empfohlen. Für Bromsilbergelatine sind die Eosine wenig brauchbare Sensibilisatoren und wurden durch die Jodderivate des Fluoresceïns verdrängt. Das Eosin ist von besonderem Interesse, weil es der erste in der photographischen Praxis angewandte Sensibilisator war.

Das Eosinsilber (Tetrabromfluoresceïnsilber) ist bereits 1876 von

A. von Baeyer, dem Entdecker des Fluoresceïns (1871) dargestellt und chemisch untersucht worden. Baeyer sagt,[1]): „Vermischt man eine Lösung des Kaliumsalzes (des Eosins) in der 50fachen Menge Wasser mit einer Lösung von Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als dunkelroter, amorpher Niederschlag aus, der sich beim Auswaschen mit Wasser nach dem Verdrängen der Salzlösung mit mattroter Farbe allmählich löst. Nach dem Trocknen im Vakuum bildet der Niederschlag eine lebhaft grünglänzende Masse, welche beim Zerreiben ein braunrotes Pulver gibt und nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erwärmt, löst es sich beträchtlich und kristallisiert in mikroskopisch kleinen Kristallen von fast schwarzer Farbe, in dünnen Schichten rot durchscheinend. Es findet hierbei eine teilweise Zersetzung statt."

Baeyer beschreibt auch das Bleisalz des Eosins als roten, amorphen Niederschlag, der ebenfalls in Wasser und Alkohol etwas löslich ist.

Man sieht daraus, dass die Kenntnis des Eosinsilbers ziemlich weit zurückreicht, wenn auch seine Bedeutung für die Photographie erst später nachgewiesen wurde; seine Empfindlichkeit für Grüngelb konstatierte zuerst Dr. Amory, seine Bedeutung für das nasse Farbenkollodiumverfahren hat H. W. Vogel 1884 dargetan. „Er versetzte damals Rohkollodium mit 5 % Eosinlösung 1 : 400, tauchte 5 Minuten in ein Silberbad und exponierte dem Spektrum in Intervallen von 5, 10, 15, 20, 40, 80, 160 Sekunden und behandelte mit dem gewöhnlichen Eisenentwickler. Es zeigte sich eine deutliche Wirkung des Grün und Blaugrün und zwar an der Stelle des Hauptabsorptionsstreifs des Eosins. Diese Wirkung begann aber erst mit 20 Sekunden, während sie beim Bromsilbereosin schon in 1 Sekunde sich zeigt. Danach kann man annehmen, dass Eosinsilber zwanzigmal weniger empfindlich für gelbgrüne Strahlen ist, als Eosinbromsilber unter Höllenstein. Das Eosinsilber wird durch verdünnten Eisessig nicht zersetzt, wohl aber durch verdünnte Salpetersäure. Dass in der Tat bei gedachtem Versuch Eosinsilber entsteht, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man stärker mit Eosin gefärbte Rohkollodien in einem nur mit Essigsäure angesäuerten Bade silbert. Die violettrote Farbe des Eosinsilbers offenbart sich dann schon am äusseren Ansehen der Platte und durch den im Spektroskop sichtbaren Ab-

1) Liebigs Annalen 183, S. 45, 1876.

sorptionsstreif. Dieses Eosinsilber äussert als selbst lichtempfindlicher Stoff eine günstige Wirkung auf die Bromsilberempfindlichkeit.“

„Es ist eine in der Photographie oft beobachtete Tatsache, dass zwei miteinander gemengte lichtempfindliche Körper sich gegenseitig günstig beeinflussen. Jodsilber im nassen Prozess z. B. zeigt für sich allein wenig Empfindlichkeit für Schatten, Bromsilber für sich allein zeigt erst bei sehr langer Exposition Empfindlichkeit für Schatten bei Atelierversuchen. Bromsilber und Jodsilber gemischt zeigen aber eine Schattenempfindlichkeit, die die des reinen Bromsilbers sicher um das Zehnfache übersteigt. Ebenso ist es dem Spektrum gegenüber. Jodsilber ist bei kurzen Expositionen nur bis etwas über *G* hinaus empfindlich, d. h. für Dunkelblau, Bromsilber bis *F* (Hellblau)‘ beide gemischt aber bis ins Blaugrün (Linie *b*, *E*)“.

„Es ist also die Bildung einer lichtempfindlichen Silberverbindung, die für sich allein schon entwickelbare Bilder liefert und zugleich optischer und chemischer Sensibilisator ist, die die ausgezeichnete Wirkung des Eosins gerade im nassen Prozess veranlasst.“

Der Silberüberschuss spielt bei Eosinsilberplatten eine wichtige Rolle. Ohne denselben ist die Grüngelbempfindlichkeit nicht viel grösser als bei gewöhnlichem Eosin.

Ein eigentümlicher Umstand ist, dass die Eosinsilberplatten im Fixierbade ihre schöne rote Farbe nur sehr wenig verlieren, das Eosinsilber scheint demnach durch Fixiernatron nur schwer zersetzbar zu sein. Das gilt aber auch für die saure Verstärkung. Die Pyrogallussäure allein reduziert das Eosinsilber nicht.

Für nasse Kollodiumplatten mit violettempfindlichem Bromsilber hat sich Eosinsilber als bester Sensibilisator bewährt (E. Alberts farbenempfindliches Bromsilberkollodium enthält dagegen Jodeosinsilber (Photogr. Mitt. XXV, S. 149).

Auf Bromsilbergelatineplatten zeigt Eosin das Maximum der Sensibilisierung zwischen *E* und *D* (in Grün), ohne die Fraunhofersche Linie *D* zu erreichen. Beim Erythrosin (s. u.) reicht die Sensibilisierung bis über *D* hinaus ins Orange.

Jodderivate des Fluoresceïns. Dijodfluoresceïn und Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin, Eosin Blaustich, Jodeosin) $C_{20}H_8J_4O_5$. Die jodierten Fluoresceïne unterscheiden sich von den bromierten durch viel geringere Fluorescenz (reines Erythrosin fluoresciert überhaupt nicht mehr), und durch rötere Nuance. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzen sie sich unter Freiwerden von Jod, das in Form schön violetter Dämpfe entweicht, die sich an den

kälteren Gefässwandungen zu festem, kristallisiertem Jod verdichten. So sind in zweifelhaften Fällen die Jodderivate leicht von den Bromderivaten des Fluoresceïns zu unterscheiden. Wir erwähnten schon oben, dass Bromsilbergelatine durch Erythrosin sehr viel stärker sensibilisiert wird, als durch Eosin.

Das Erythrosin (Alkalisalz) löst sich in Wasser und Alkohol ebenso leicht wie Eosin. Die wässerige Lösung fluoresciert aber nicht, die alkoholische nur schwach; dass es trotzdem stärker sensibilisiert als Eosin ist ein Beweis, dass die Behauptung, die Fluorescenz gehe mit der Sensibilisation Hand in Hand, falsch ist.

Eder und kurz darauf unabhängig von ihm H. W. Vogel konstatierten die Überlegenheit des Erythrosinsilbers für Gelatineplatten (s. Seite 182). J. B. Obernetter und H. W. Vogel fertigten zuerst praktisch Erythrosinsilberplatten 1886.

Seit der Zeit ist das Erythrosinsilber der wichtigste optische Sensibilisator für Gelatineplatten.

Auch als Zusatz zur Gelatineemulsion wirkt Erythrosin kräftig sensibilisierend. Bei der Herstellung von Erythrosinbadeplatten steigert ein Ammoniakzusatz die Farbenempfindlichkeit sehr beträchtlich, unnütz und nicht ratsam ist dagegen ein Zusatz von Silbernitrat oder die Verwendung von Erythrosinsilber. Nur beim Sensibilisieren von Bromsilberkollodium ist die Verwendung des Silbersalzes am Platze.

Das **Dijodfluoresceïn** ähnelt in seinen sensibilisierenden Eigenschaften dem Tetrabromfluoresceïn, es gibt auf Bromsilbergelatine viel geringere Gelbempfindlichkeit als das Tetrajodfluoresceïn.

Dichlortetrajodfluoresceïn (Rose bengale) ist das bläulichste aller Eosine. Dem Absorptionsgesetz entsprechend sensibilisiert das Rose bengale daher weiter ins Orange hinein als das Erythrosin, gibt aber niemals die Empfindlichkeit, die man durch Verwendung von Erythrosin erreicht.

Auch Methyl- und Äthyleosin, Primerose, Cyclamin, Cyanosin, Phloxin, die von verschiedenen Forschern geprüft wurden, und zahlreiche andere nicht im Handel befindliche Fluoresceïnabkömmlinge, die Verfasser auf ihr Sensibilisierungsvermögen untersuchte, kommen dem Erythrosin nicht gleich, das wenigstens für Bromsilbergelatine als der beste Sensibilisator der Phtaleïnreihe angesehen werden muss.

Die in die Klasse der Phtaleïne gehörenden Rhodamine und Sacchareïne zeigen kräftige sensibilisierende Wirkung, ohne den Brom- und Jodfluoresceïnen ebenbürtig zu sein.

Induline.

Die Induline sind blaue bis schwarzblaue Farbstoffe von trüber Nuance, die als spritlösliche salzsaure Salze von Farbstoffbasen oder als wasserlösliche Sulfosäuren vielfache Anwendung in der Färberei finden. Hierher gehört das Nigrosin B, ein wasserlöslicher graublauer Farbstoff, der auf Bromsilbergelatine gut im dunkeln Rot zwischen A und B wirkt; allerdings ist die erzielte Empfindlichkeit nur gering.

Akridinfarbstoffe.

In diese Gruppe gehören einige gelb bis orange gefärbte basische Farbstoffe, die im Grün und Grüngelb bis Gelb sensibilisieren, wie Chrysanilin (Phosphin), Akridingelb, Akridinorange, Benzoflavin und Flaveosin.

Alizarinfarbstoffe.

Die Alizarinfarbstoffe leiten sich von dem Kohlenwasserstoff Anthracen $C_{14}H_{10}$ ab und tragen ihren Namen nach dem wichtigsten Farbstoff dieser Klasse, dem Alizarin (Krappfarbstoff).

Die Gruppe der Alizarinfarbstoffe wurde von Eberhard genau untersucht, der besonders das Alizarinblaubisulfit als Rotsensibilisator empfahl. Heutzutage, wo kein Mangel an guten Rotsensibilisatoren mehr herrscht, dürfte dieser sehr leicht zersetzliche Farbstoff kaum noch Anwendung finden.

Chinolinfarbstoffe.

Chinolinrot (Isochinolinrot). Dieser Farbstoff, der durch eine prachtvoll rote leuchtende Fluorescenz seiner Lösungen ausgezeichnet ist, wurde zuerst durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Teerchinolin erhalten. Hofmann stellte fest, dass die im Rohchinolin enthaltenen Basen Isochinolin und Chinaldin an der Bildung des Farbstoffes beteiligt sind. Man stellt deswegen das Isochinolinrot am besten dar durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Chinaldin und Isochinolin. Die auffällige Lichtempfindlichkeit des Farbstoffs (er bleicht nächst Cyanin am raschesten) und das Absorbtionsspektrum (zwei Streifen in Gelbgrün und Grün) brachte H. W. Vogel auf den Gedanken, dass der Körper ein ausgezeichneter Sensibilisator sein müsse. Die Versuche mit Kollodiumemulsionen führten aber nicht zum Ziel; dagegen bewährte er sich als vortrefflicher Sensibilisator für Gelatineplatten. Seine Wirkung geht dann (siehe Tafel) weiter nach Rot hin als die des Eosins. Um die Rotwirkung noch ausgesprochener

zu machen, setzte Vogel dem Chinolinrot etwas Chinolinblau (Cyanin) zu. Diese Mischung nannte er Azalin.

In dieser Mischung wirkt das Chinolinrot auch dadurch günstig, dass es die bei Verwendung von Cyanin leicht eintretende Schleierbildung zurückhält. Miethe empfahl das Chinolinrot deshalb als Zusatz zu leicht schleierbildenden Sensibilisatoren wie Methylrot (s. dieses). Der Zusatz wirkt in der Tat günstig, drückt aber bei Verwendung von stark für Rot sensibilisierenden Farbstoffen die Rotempfindlichkeit nicht unerheblich herab.

Das salzsaure Salz des Isochinolinrots ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung aber wieder rot. Während, wie wir gesehen haben, die Lösung der Eosine durch Säuren gefällt und entfärbt wird, ist das Isochinolinrot gegen Säuren beständig und dadurch leicht zu erkennen. Beim Sensibilisieren von Trockenplatten in Isochinolinrotlösung wird besser kein Ammoniak hinzugefügt. Heutzutage kommt der Farbstoff als Sensibilisator kaum noch in Betracht, kann jedoch zweckmässig als Beimischung zu anderen Sensibilisatoren Verwendung finden, namentlich für spektrographische Aufnahmen. Wegen der Seltenheit des Isochinolins ist der Farbstoff sehr teuer.

Homologe des Isochinolinrots wurde aus Isochinolin und Toluchinaldinen, Bromchinaldinen, Methoxychinaldinen usw. hergestellt und vom Verfasser untersucht. Keiner dieser Farbstoffe beansprucht besonderes Interesse. Ein durch Bromieren von Isochinolinrot erhaltener Farbstoff von stark blauroter Nuance erwies sich sogar als ein sehr schlechter Sensibilisator.

Die Cyanine. Die Cyanine gehören zu den ältesten künstlichen Farbstoffen. Williams behandelte die bei der Destillation von Cinchonin mit Kali entstehenden Basen mit Amyljodid und liess auf das erhaltene Produkt Ätzkali einwirken. Den entstandenen prachtvoll blauen Farbstoff nannte er Cyanin. A. W. Hofmann fand, dass eine in dem Cinchonindestillat enthaltene Base, das Lepidin, (γ-Methylchinolin [Strukturformel: CH_3 … N]) die Muttersubstanz des Cyanins bildet. Bei der Einwirkung von Ätzkali auf die alkoholische Lösung des Lepidinjodamylats und Chinolinjodamylats (Chinolin ist ebenfalls in den von Williams angewandten Rohbasen enthalten)

tritt die Cyaninbildung ein. E. König machte darauf aufmerksam,[1]) dass seltsamerweise das Lepidinchinolinamylcyaninjodid jahrzehntelang als Sensibilisator schlecht und recht benutzt wurde, obgleich gerade dieses Cyanin seiner Eigenschaften wegen als recht ungeeignet für photographische Zwecke bezeichnet werden muss. Die grossen Schwierigkeiten und die vielen Misserfolge beim Arbeiten mit Cyaninplatten gaben Veranlassung zur Entstehung der mannigfachen Vorschriften für die Sensisilisierung, die jedoch auch nicht vollkommen befriedigten.

Namentlich wurde die Verwendung des Cyaninchlorids statt des Jodids empfohlen. Das Chlorid sollte durch Abdampfen von Cyaninjodid mit Salzsäure entstehen. E. König[1]) wies nach, dass der Jodgehalt des Farbstoffs durch diese Behandlung nicht geändert wird und dass durch die Salzsäure höchstens eine Reinigung des unreinen Farbstoffs bewirkt wird.

Durch Behandeln mit Silbersalzen lässt sich das Cyaninjodid in Cyaninchlorid, -bromid, -sulfat, -nitrat usw. leicht verwandeln. Diese Salze wirken nach Eders Handbuch III, 182 nicht anders als Jodcyanin. E. König empfahl an Stelle des Amylcyanins (des Cyanins *κατ᾽ ἐξοχήν*) das bereits früher dargestellte Äthylcyanin (Lepidinchinolinäthylcyaninbromid), das viel leichter zu reinigen und in Wasser viel leichter löslich ist als das alte Cyanin. Letzteres ist in Alkohol äusserst leicht, in Wasser fast garnicht löslich. Das Äthylcyanin löst sich etwas schwerer als das Amylcyanin in Alkohol und ziemlich leicht in Wasser. Die alkoholische Lösung ist schön blauviolett, die wässerige bedeutend röter gefärbt. Durch Zusatz von sehr wenig Säure zur wässrigen Lösung tritt wie bei allen Cyaninen völlige Entfärbung ein, auf Zusatz von Ammoniak erscheint die Farbe wieder. Die alkoholische Lösung wird nur durch grössere Mengen von Säure entfärbt. Die farblosen sauren Salze der Cyanine (und Isocyanine) sind in Wasser leicht löslich und teils beim Eindampfen beständig, teils gehen sie unter Verlust von 1 Mol. Säure in die gefärbten Salze über (s. E. König, Phot. Korr. 1904 S. 111).

Wässerige Cyaninlösungen sind sehr lichtempfindlich und werden am hellen Tageslicht schnell entfärbt; die alkoholische Lösung ist etwas beständiger.

Das Cyanin sensibilisiert sowohl Bromsilberkollodium wie Bromsilbergelatine kräftig für Gelb, Orange und Rot. Bei Spektralaufnahmen tritt ein Minimum der Wirkung zwischen E und F im

1) Eders Jahrbuch 17, 9.

Grün auf, die Sensibilisierung erstreckt sich bis C $^1/_2$ B. Eine bedeutende Herabsetzung der Gesamtempfindlichkeit durch Cyanin (nach Eders Handbuch III S. 182 auf $^1/_4$—$^1/_5$ der ursprünglichen) konnte Verfasser nicht konstatieren.

Das Cyanin wird als Rotsensibilisator durch das Pinacyanol immer mehr verdrängt.

Dicyanin. Dieser Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von Ätzkali auf eine alkoholische Lösung von α-γ-Dimethylchinoliniumsalzen; die Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ist bei der Bildung des Dicyanins notwendig. Der Farbstoff bildet grünglänzende Kristalle, die sich mit rein grünlichblauer Farbe in Alkohol lösen; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung etwas röter, durch Spuren von Säuren entfärbt Das Dicyanin[1]) sensibilisiert Bromsilbergelatine bis zur Linie a, die Platten zeigen ein tiefes Minimum zwischen E und F.

Die Empfindlichkeit der Dicyaninplatten hinter Rotfilter ist geringer als die der Pinacyanol- oder Pinachromplatten, obgleich die Sensibilisierung viel weiter ins Rot hineinreicht (siehe Tafel). Für wissenschaftliche Spektralaufnahmen ist das Dicyanin einer der wertvollsten Sensibilisatoren; für Dreifarbenphotographie verdient das Pinacyanol den Vorzug, zumal eine so weit ins Rot gehende Sensibilisierung für diesen Zweck nicht nötig ist.

Auch Bromsilberkollodium wird von Dicyanin sehr kräftig sensibilisiert. A. v. Hübl[2]) konstatierte, dass ohne Anwendung eines Filters Zinnober (auf dem Negativ) stärker gedeckt wurde als Ultramarin.

Mit Dicyanin sensibilisierte Platten arbeiten ganz schleierfrei, wenn bei der Verarbeitung jedes auch noch so dunkle rote Licht vermieden wird. Zweckmässig verwendet man dunkelgrüne Beleuchtung.

Die Isocyanine. Die sogenannten Isocyanine sind Isomere der Cyanine und in ihren chemischen Eigenschaften diesen sehr ähnlich.

Während die Cyanine, wie wir gesehen haben, sich vom Lepidin (γ-Methylchinolin) ableiten, entstehen die Isocyanine aus Chinaldin

(α - Methylchinolin [Strukturformel: Chinolinring mit N und CH_3]).

1) s. v. Hübl. Eders Jahrb. 19, 188. Atel. d. Phot. 1906, 14.

2) Phot. Korr. 1906, 164.

Während das Aethylcyanin blau gefärbt ist, zeigt das isomere Äthylrot eine prachtvoll violettrote Nuance.

Über die chemische Konstitution der Cyanine und Isocyanine steht nichts fest. Miethe und Book versuchten, für diese Farbstoffe eine Strukturformel aufzustellen, deren Unhaltbarkeit von E. König[1]) und W. König[2]) mit sehr triftigen Gründen dargelegt wurde.

Spalteholz stellte das erste Isocyanin Chinaldinchinolinäthylcyaninjodid im Jahre 1883 her,[3]) die Vorschrift zur Darstellung des Farbstoffs findet sich in Beilsteins Handbuch der Chemie III. Aufl. IV. Bd. S. 308. Verschiedene Forscher hatten den Spalteholzschen Farbstoff in Händen; das Verdienst, dessen sensibilisierende Eigenschaften entdeckt zu haben, gebührt jedoch Miethe und Traube, die den Farbstoff Äthylrot tauften und im Jahre 1902 ein deutsches Patent auf seine Verwendung zur Sensibilisierung nahmen. Was die Erfindungsgeschichte des Äthylrots anlangt, so stimmen die diesbezüglichen Mitteilungen der beiden Erfinder schlecht zusammen (siehe Miethe, die Dreifarbenphotographie, Halle 1904, S. 10 und Traube, Atel. d. Photogr. 1904, 88). Miethe und Traube konstatierten, dass dem Äthylrot ein ausgezeichnetes Sensibilisierungsvermögen für Grün, Gelb und Orange zukommt. Wie die Tafel zeigt, reicht die Sensibilisierung bei kurzer Belichtung bis etwa $D^1/_3C$, das Minimum im Grün ist sehr gering.

Das Äthylrot bildet als Jodid prachtvoll grüne Kristalle, die sich mit violettroter Farbe in Alkohol und Wasser ziemlich schwer lösen, bedeutend leichter löslich sind das Nitrat und das Chlorid.

Das Aethylrotjodid kann wie die Jodide aller Isocyanine und Cyanine durch Behandlung mit Silbersalzen in alkoholischer oder in schwefelsaurer Lösung, in andere Salze übergeführt werden, so erhält man leicht die Bromide, Chloride, Sulfate, Nitrate usw. der Cyaninfarbstoffe.

Viele Cyaninjodide sind so beständig, dass sie mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst in die Sulfate verwandelt werden können, aus denen leicht andere Salze durch doppelte Umsetzung gewonnen werden können.[4])

Das Sensibilisierungsvermögen ist bei den verschiedenen Salzen nicht merklich verschieden, wohl aber die Wasserlöslichkeit.

1) Phot. Korr. 1905, 135. 1906, 11 und 18.
2) Journ. f. pr. Chem. 73, 100.
3) Ber. 16, 1851.
4) s. E. König, Phot. Korr. 1901, S. 111.

Orthochrom T, Pinaverdol, Pinachrom, Homokol. Wir erwähnten oben, dass noch im Jahre 1902 das Äthylrot das einzig bekannte Isocyanin war. Da die Rotempfindlichkeit der Aethylrotplatten sehr zu wünschen übrig liess, wurden von verschiedenen Seiten Versuche unternommen, blauere Isocyanine herzustellen, die für Rot voraussichtlich besser sensibilisieren würden. In der Tat gelang es den Farbenfabriken sehr bald, solche neue Farbstoffe der Isocyaninreihe darzustellen. Kurz nacheinander brachten die Höchster Farbwerke das Orthochrom T, das Pinaverdol und das Pinachrom; später die Elberfelder Farbenfabriken das Homokol und die „Agfa"-Gesellschaft Isocyanine aus Naphthochinaldinen. Alle diese Farbstoffe zeigen die vortrefflichen photographischen Eigenschaften des Äthylrots, das sie jedoch an Sensibilisierungsvermögen für Rot alle mehr oder weniger übertreffen. Während Ortochrom T, Pinaverdol und Pinachrom chemisch einheitliche Farbstoffe sind, besteht das Homokol aus einer Mischung von Isochinolinrot mit einem Isocyanin. Das Chinolinrot tritt sofort deutlich hervor, wenn man die wässrige Lösung des Homokols mit etwas Essigsäure versetzt.

Orthochrom T ist p-Toluchinaldin—p-Toluchinolinaethylcyaninbromid; Pinaverdol p-Toluchinaldinchinolinmethylcyaninbromid; Pinachrom p-Aethoxychinaldin p-methoxychinolinäthylcyaninbromid. Während sich das Orthochrom in seiner Färbung und Wirkung nicht sehr vom Aethylrot unterscheidet, ist das Pinachrom von bedeutend blauerer Nuance und sensibilisiert bei kurzen Belichtungen fast bis C. Die Grünempfindlichkeit der Pinachromplatten ist bei praktischen Aufnahmen hinter Grünfilter völlig derjenigen des Äthylrots gleich, die Rotempfindlickkeit ist ganz erheblich besser als bei Äthylrot- oder Orthochromplatten. Zurzeit muss das Pinachrom als der beste „Pansensibilisator" bezeichnet werden, wenn nur chemisch einheitliche Farbstoffe in Betracht kommen.

Es ist durchaus nicht leicht, brauchbare Farbstoffgemische für Pansensibilisierung zu finden. Wenn sich die Farbstoffe auch nicht chemisch beeinflussen, so kommt doch nur in besonders günstigen Fällen die Sensibilisierung der einzelnen Komponenten voll zur Geltung, und das auch nur bei Spektralaufnahmen. Bei Aufnahmen mittels Kontrastfiltern wird die Mischung stets an Empfindlichkeit hinter der betreffenden Komponente zurückstehen.

Das **Pinaverdol** wurde von A. v. Hübl namentlich als Grünsensibilisator für Bromsilberkollodiumemulsion empfohlen.

Pinacyanol. Das Pinacyanol ist kein eigentliches Isocyanin, es entsteht nach einer Patentanmeldung der Höchster Farbwerke bei

der Einwirkung von Alkali auf eine mit Formaldehyd versetzte Lösung von Chinaldiniumsalzen. Der Farbstoff bildet breite, grünglänzende, lockere Nadeln, er löst sich in Alkohol und Wasser ziemlich leicht mit blauvioletter bzw. violetter Farbe. Die Lösung wird auch durch einen Überschuss von organischen Säuren nicht völlig entfärbt, dazu sind vielmehr relativ grosse Mengen anorganischer Säuren nötig. (Unterschied von den Cyaninen und Isocyaninen.) Das Pinacyanol ist der hervorragendste Rotsensibilisator, den wir kennen:[1] es sensibilisiert Gelatineplatten fast bis B (siehe Tafel), zwischen E und F liegt ein tiefes Minimum. A. v. Hübl zeigte die Wirkung des Pinacyanols bei Farbentafelaufnahmen. Phot. Korr. 1906, 164.

Auch in Bromsilberkollodiumemulsion wirkt der Farbstoff ausserordentlich kräftig. Nach einer Privatmitteilung von Hübls verliert eine mit Hilfe von ammoniakalischer Silberlösung hergestellte Bromsilberkollodiumemulsion die durch Zusatz von Pinacyanol bewirkte Rotempfindlichkeit bald wieder. Das Bromsilber erscheint dann, wie man durch Zentrifugieren feststellen kann, nicht mehr gefärbt.

Dagegen behalten mit Pinacyanol gefärbte Bromsilberkollodiumemulsionen, die ohne Verwendung von Ammoniak hergestellt wurden, ihre Rotempfindlichkeit lange Zeit.

Allgemeines über die Verwendung der Isocyanine. Die Isocyanine scheinen unzweifelhaft berufen, alle anderen Sensibilisatoren (mit Ausnahme des Eosins und des Erythrosins) zu verdrängen, daher mögen einige allgemeine Bemerkungen über die Anwendung dieser Farbstoffe hier am Platze sein. Früher sensibilisierte man die Farbenplatten stets durch Baden in einer mit Ammoniak versetzten wässerigen Lösung der Isocyanine und wusch die Platten dann sorgfältig aus. E. König machte darauf aufmerksam,[2] dass das Ammoniak die erzielte Farbenempfindlichkeit kaum vermehrt, die Haltbarkeit der Platten dagegen stark beeinträchtigt. Eine Ausnahme scheint nur das Homokol zu machen, welches nur in ammoniakalischer Lösung kräftig wirkt. Wenn auch manche Plattensorten das ammoniakalische Bad vertragen, die Mehrzahl der Handelsmarken von Trockenplatten geben bei Verwendung ammoniakfreier Bäder sehr viel bessere Resultate. v. Hübl empfahl dann alkoholisch-wässerige Farbbäder, die sich in der Tat ganz ausgezeichnet bewähren. Man verwendet bei allen Cyaninen zweckmässig ein Bad bestehend aus

1) v. Hübl, Atel. des Phot. 1906, 14.
2) Phot Korr. 1905, 390.

100 *ccm* Alkohol 90—95 pCt.,
200 *ccm* destilliertem Wasser,
3—6 *ccm* einer Farblösung 1 : 1000.

Als Alkohol kann sehr wohl mit Holzgeist denaturierter verwendet werden. Wenn man das Bad nach dem Gebrauch in eine gut zu verschliessende Flasche giesst, so hält es sich im Dunkeln monatelang brauchbar und bedarf nur nach längerem Gebrauch hin und wieder der Auffrischung durch Zusatz von sehr wenig Farblösung 1 : 1000. Man badet im Dunkeln 3—4 Minuten und trocknet, ohne zu waschen. So präpariert, sind die Platten sehr lange Zeit haltbar und völlig frei von Schleier, Schlieren und Flecken. Die Haltbarkeit der gebadeten Platten ist in erster Linie von der Mutteremulsion abhängig. Frisch mit Pinachrom oder Pinacyanol sensibilisiert arbeiteten alle vom Verfasser untersuchten Plattensorten klar, manche zeigten nach vier Wochen bereits leichten Schleier; andere, wie z. B. Lumièreplatten, waren nach 6—8 Monaten noch schleierfrei. Es geht aus diesen Resultaten hervor, dass das „Auswaschen" des überschüssigen Farbstoffs durchaus nicht so wichtig ist, wie es vielfach, unter anderen von Miethe behauptet wurde. Das Waschen ist schon deshalb zwecklos, weil die stark basischen Cyanine und Isocyanine sich keineswegs durch Wässern aus der Gelatineschicht entfernen lassen; Verfasser konstatierte, dass die in Wasser sehr leicht löslichen Chloride oder Sulfate der Cyanine ebensowenig ausgewaschen werden können wie die schwerlöslichen Jodide.

Mit basischen Farbstoffen, wie Phosphin, Akridingelb, Flaveosin, Isochinolinrot lassen sich die Isocyanine und Cyanine ohne weiteres in jedem Verhältnis mischen.

Versetzt man aber eine Isocyanin- oder Cyaninlösung mit Erythrosin, so fällt ein unlösliches Salz aus, das eine Verbindung der Cyaninbase mit der Erythrosinsäure darstellt. Fügt man dagegen zu einer überschüssigen Erythrosinlösung die Cyaninlösung, so bleibt meist die Lösung klar. So kann man z. B. zu 200 *ccm* Wasser + 2—3 *ccm* Erythrosinlösung 1 : 500 2 *ccm* Pinachromlösung 1 : 1000 hinzusetzen, ohne dass eine Fällung eintritt. Die Rotempfindlichkeit der so sensibilisierten Platten ist erheblich geringer als bei Verwendung reinen Pinachroms, die Grünempfindlichkeit nicht verbessert.

Chlorophyll ist als optischer Sensibilisator von Becquerel erkannt und von Ducos du Hauron zuerst praktisch benutzt worden. In umfangreicher Weise hat es Ives praktisch angewendet. Es war seinerzeit der einzige optische Sensibilisator, der wirklich für Rot (Region: Linie B-C) sensibilisierte, ausserdem in geringerem Masse

für Orange und Gelb. Die drei Wirkungsstreifen, welche damit gefärbte Gelatineplatten im Spektrum liefern, entsprechen den drei ersten Streifen des Chlorophylls und liefern so eine interessante Bestätigung des optischen Sensibilisationsprinzips. Heute kommt das Chlorophyll als Sensibilisator nicht mehr in Betracht.

B. Nicht sensibilisierende Farbstoffe.

Organische Farbstoffe spielen weiter in der Photographie eine nicht unwichtige Rolle bei der Herstellung von Lichtfiltern, von Farbenphotographien und zum Kolorieren von Bildern. Da die Kenntnisse in der Chemie der Teerfarbstoffe bei den Photographierenden meist sehr viel zu wünschen übrig lassen, sind einige Worte über dieses Thema hier vielleicht nützlich.

Man hatte schon längst den photographischen Entwicklern gelegentlich rote oder gelbe Farbstoffe zugesetzt, um während des Entwickelns aktinische Strahlen von der Platte fern zu halten. Vor einigen Jahren wurde mit einem riesigen Aufwand von Reklame das Coxin[1]) in die Welt gesetzt, eine dünne wässrige Lösung eines roten und gelben Azofarbstoffs, in der die belichtete Platte angefärbt wurde, um dann in jedem beliebigen farblosen Entwickler bei weissem Licht hervorgerufen werden zu können. Zu solchen Zwecken können alle die Farbstoffe Verwendung finden, welche die Gelatine färben, sich aber durch Wasser leicht wieder entfernen lassen, z. B. das gelbe Tartrazin und das Echtrot D. Das Coxin hat sich nicht bewährt, man hört nichts mehr davon.

Die Gebr. Lumière und Seyewetz fanden, dass sich pikrinsaure Salze besonders gut zum Färben von Entwicklern eignen und brachten ein Gemenge von Magnesiumpikrat und Natriumsulfit unter den Namen „Chrysosulfit[2]) in den Handel.

Wässrige Lösungen von gelben und roten Farbstoffen dienen auch zur Herstellung der Flüssigkeitsfilter von Dunkelkammerlampen, bei denen eine elektrische Glühlampe in die Farblösung eingetaucht wird. Für diesen Zweck sind ebenfalls Tartrazin und Echtrot D gut brauchbar.

Bei der Auswahl der Farbstoffe für die Herstellung von Lichtfiltern kommt es darauf an, ob Kollodium- oder Gelatinefilter herzustellen sind. Im ersten Fall sind alkohollösliche Farbstoffe, im zweiten

---

1) Eders Jahrbuch 17, 147.
2) Eders Jahrbuch 18, 30.

wasserlösliche zu wählen. Alkohollösliche Farbstoffe sind z. B.: Methylenblau; Kristallviolett; Brillantgrün; Auramin (gelb); Rhodamin B, Phenosafranin, Fuchsin (rot). Als wasserlösliche Farbstoffe eignen sich zur Herstellung von Gelatinefiltern von basischen Farbstoffen die oben genannten alkohollöslichen Farbstoffe, die sämtlich auch wasserlöslich sind, ferner Patentblau, Naphthalingrün, Säuregrün, Naphtholgrün, Tartrazin, Filtergelb (Höchst), Kongorot, Erythrosin, Rose bengale. Da die gewöhnlichen Farbstoffe des Handels fast immer Kochsalz, Dextrin oder dgl. enthalten, trocknen die mit solchen Farbstoffen versetzten Gelatineschichten nicht klar auf, sondern werden trübe und rauh, weil beim Verdunsten des Wassers das Kochsalz usw. auskristallisiert. Verfasser publizierte mehrfach genaue Vorschriften zur Herstellung von Lichtfiltern mit Hülfe reiner Farbstoffe[1]).

Für Gelbfilter wird unbegreiflicher Weise sehr oft noch das schmutzig braungelb gefärbte Aurantia empfohlen, das nur unnötigen Lichtverlust verursacht. Für Kollodiumfilter ist Auramin, für Gelatinefilter Tartrazin oder das sehr echte und klare Filtergelb weit vorzuziehen.

In der Dreifarbenphotographie werden wasserlösliche Teerfarbstoffe zum Färben der drei Teilbilder benutzt, namentlich bei dem Lumièreschen, dem Sanger Shepherdschen und dem Pinatypieverfahren (s. E. König die Farbenphotographie II Auflage S. 54 ff) Während für die erstgenannten Methoden eine ganze Reihe von Farbstoffen brauchbar ist(Diaminreinblau oder Echtgrün bläulich; Erythrosin; Naphtholgelb S oder Aurophenin werden meist benutzt) besitzen nur sehr wenige Farbstoffe die Eigenschaften, die das Pinatypieverfahren verlangt. Solche kommen unter dem Namen Pinatypie-Farbstoffe in den Handel.

Gelatinediapositive und -Papierbilder lassen sich sehr einfach mit wässrigen Lösungen passender Teerfarbstoffe kolorieren. Basische Farbstoffe sind für diesen Zweck wenig geeignet, da sie zu schnell auf die Gelatine „ziehen", so dass es schwer hält, grössere Flächen einigermassen gleichmässig zu färben. Nach praktischen Erfahrungen des Verfassers eignen sich für diesen Zweck besonders folgende Farbstoffe: Säureviolett 7 BN, Wollblau Nextra, Patentblau, Echtsäureviolett, Säuregrün, Alizarincyanin, Tartrazin, Chinolingelb, Brillantorange, Ponceau 5R, Neu Coccin, Eosin, Erythrosin, Echtbraun,

---

1) S. E. König, die Farbenphotographie Berlin 1906, II. Aufl. S. 22, ferner Phot. Mitt. 1904, 243, 1905, 129.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

werfen konnte. Das Papier war demnach mit der erste Bildträger und ist heute noch der wichtigste im Positivprozess. Nun ist aber schon früher bemerkt worden, dass das Papier als organische Faser auch chemisch auf die zur Imprägnierung dienenden Präparate wirkt; so bewirkt es die Reduktion der Eisen-, Chrom- und Uranverbindungen, des Höllensteins und anderer Körper, die für sich allein im Lichte nicht zersetzbar sind: es wirkt als Sensibilisator.

Spielte das Papier nur eine mechanische Rolle, so würden kleine unorganische oder organische Beimengungen, wie Gips, Eisensalze, Kochsalz, Leim, Fette, Harze usw., kaum einen sonderlichen Einfluss auf die photographischen Prozesse ausüben. Da aber seine Wirkung zugleich eine chemische ist, so ist es leicht zu erklären, dass die erwähnten Nebenbestandteile, die sich in jedem Papier finden, unter Umständen die photographischen Prozesse auf das Emfindlichste beeinflussen können.

Schon eine Quantität solcher Beimengungen, die chemisch kaum nachweisbar ist, macht sich bei photographischen Prozessen bemerklich, daher muss die Herstellung der photographischen Papiere und der photographischen Bildträger überhaupt mit der grössten Sorgsamkeit vorgenommen werden, um alle zufälligen Verunreinigungen zu vermeiden. Andererseits pflegt man aber auch absichtlich gewisse Substanzen der Papierfaser zuzusetzen, um die Lichtempfindlichkeit der Papiere zu steigern und den Ton und das Ansehen der darauf gefertigten Bilder zu verändern.

Papier blieb längere Zeit der einzig bekannte Bildträger. Seine Anwendung im Negativprozess war seiner rauhen Textur wegen mit Übelständen verknüpft. Niépce de St. Victor versuchte deshalb das homogenere Eiweiss als Träger des lichtempfindlichen Jodsilbers im Negativprozess. Er stellte eine mit Jodmetallen imprägnierte Eiweissschicht durch Eintrocknen einer jodkaliumhaltigen Eiweisslösung auf einer Glastafel her. Diese wurde in ein Silberbad getaucht und dadurch das Jodmetall in Jodsilber übergeführt. Später probierten Archer und Fry zu demselben Zweck und in derselben Weise das Kollodium, d. i. eine Auflösung von Nitrozellulose in Alkoholäther, und dieses bewährte sich als Bildträger so, dass es im Negativprozess alle anderen fast gänzlich verdrängte. Für seine Anwendung spricht die leichte Präparation, Handhabung und Haltbarkeit und der wichtige Umstand, dass eine chemische Einwirkung des reinen Pyroxylins (des Hauptbestandteils des Kollodiums) auf die lichtempfindlichen Salze nicht oder doch in geringerem Masse stattfindet als bei Eiweiss und Papier. — Reines Pyroxylin wirkt, wie es scheint, nicht als Reduktionsmittel,

resp. als Sensibilisator; Beimengungen fremder Körper können aber auch hier die photographischen Eigenschaften des Bildträgers auf das Wesentlichste modifizieren (s. u.). Die Handhabung des Kollodiums als Bildträger in der Photographie ist insofern von der des Papiers verschieden, als letzteres als fertige Fläche in den Handel gebracht wird, die Kollodiumschichten dagegen erst durch Aufgiessen einer Pyroxylinlösung auf eine Glastafel und durch Verdunstenlassen kurz vor dem Gebrauch (Trockenplatten ausgenommen) vom Photographen hergestellt werden.

Die Anwendung des Kollodiums im Negativprozess hat eine erhebliche Einbusse erfahren durch Einführung der Gelatine als Bildträger, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Dagegen erlangte das Kollodium in neuerer Zeit wieder sehr grosse Bedeutung im Positivprozess bei der Fabrikation der Kollodium- oder Celloidinpapiere. Papier und Kollodium werden hergestellt aus der

Pflanzenfaser (Zellulose) $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Die Pflanzenfaser bildet den Hauptbestandteil, das eigentliche Gerippe des Pflanzenkörpers, und ist ihrer chemischen Zusammensetzung nach analog dem Zucker, Gummi und der Stärke, die man unter dem gemeinschaftlichen Namen der Kohlenhydrate zusammenfasst. Sie bestehen alle aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, und die Mehrzahl derselben lässt sich durch Einwirkung verschiedener Reagenzien mehr oder weniger leicht in Zucker verwandeln.

Die Holzsubstanz ist keine reine Zellulose, sondern noch mit verschiedenen organischen und unorganischen Stoffen imprägniert, mit Harzen, Gummi, Zucker, Fettsubstanzen, Salzen usw. (s. Papier S. 55). In reinster Form findet sich die Zellulose in der sogenannten entfetteten Verbandwatte und in den besten Sorten Filtrierpapier, das, wie alle Papiere, aus Pflanzenfasern (Leinen, Flachs usw.) angefertigt wird. Dieses enthält nur Spuren unorganischer Körper, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben: reicher an Asche sind diejenigen Filtrierpapiere, die nebenbei noch die organischen Beimengungen der Leimung enthalten. Weniger reine Zellulose ist die gewöhnliche Baumwolle: diese enthält stets kleine Quantitäten Harz und Fettsubstanz.

Die reine Zellulose erhält man durch aufeinanderfolgendes Erwärmen eines der vorgenannten Körper (Baumwolle, Papier) mit Ammoniak, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure und Waschen mit Wasser. Die reine Zellulose ist unlöslich

in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Kupferoxydammoniak und in einer konzentrierten Lösung von Chlorzink in Salzsäure. Verdünnte Säuren lösen sie beim Kochen langsam. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie in der Kälte; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich ganz wie Stärke verhält (Amyloid), d. h. sich durch Jod blau färbt. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure verwandelt sich die Zellulose in Zucker; durch kurzes Eintauchen in Schwefelsäure wird sie hornartig (Pergamentpapier). Verdünnte Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in Schiessbaumwolle (Pyroxylin), die wir weiter unten als einen der wichtigsten Körper der photographischen Chemie eingehender betrachten wollen.

Durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure, namentlich solcher, die etwas freies Chlor enthält, geht die Zellulose in Hydrozellulose über. Diese Substanz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) bildet eine leicht zerreibliche, in Wasser und Alkohol unlösliche, leichte Masse, die beim Erwärmen mit Säuren sehr viel schneller Zucker liefert als die Zellulose.

Die Hydrocellulose kann durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid acetyliert werden. Die verschiedenen Essigsäureester der Hydrozellulose (Acetylhydrocellulose) besitzen sehr abweichende Eigenschaften je nach ihrer Darstellung; manche der Präparate geben mit Alkohol klare dickflüssige Lösungen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels ein durchsichtiges zusammenhängendes Häutchen hinterlassen.

Valenta[1]) gelang es, mittels Tetracetylzellulose, die er in Acetonalkohol löste, Chlorsilberemulsionen herzustellen. Die Schichten erwiesen sich als sehr widerstandsfähig gegen mechanische Verletzungen. Gleichwohl hat die Acetylzellulose in der Photographie bisher keine praktische Anwendung gefunden.

Stärkemehl (Amylum) $(C_6H_{10}O_5)_x$ findet sich in vielen Pflanzenzellen, deren Wand die Zellulose bildet; am reichlichsten in den Getreidekörnern, Kartoffeln usw. und kann aus diesen durch Quetschen unter Wasser gewonnen werden. Es bildet ein weisses, zartes Pulver, das noch etwas Eiweiss enthält, mehr oder weniger leicht zusammenbackt und in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Die Stärke besteht aus feinen Körnchen, die nicht homogen sind. Reibt man sie mit feinem Quarzsand, so löst sich nachher ein

1) Eders Jahrbuch 16, 582.

Teil (Amylogon) im Wasser, ein anderer Teil (Amylin) bleibt unlöslich zurück. Säuren lösen es in der Wärme, jedoch unter Zersetzung. Mit dreiprozentiger Schwefelsäure erhitzt, verwandelt es sich in das lösliche Dextrin, später in Traubenzucker (Stärkezucker). Auch beim Erhitzen des Stärkemehls auf 200° entsteht Dextrin.

Mit heissem Wasser quillt das Stärkemehl auf und bildet eine homogene dicke Masse, den Kleister, der als Klebmittel sehr allgemein Anwendung in der Photographie findet.

Mit Jod färbt sich die feuchte Stärke und der Stärkekleister intensiv blau unter Bildung von Jodstärke, die in der Hitze farblos wird. — Die reinste Stärke findet sich in der Pfeilwurzel. Man nennt sie Arrowroot; dasselbe liefert mit Wasser gekocht eine fast klare Lösung, während der gewöhnliche Kleister immer trübe aussieht. Man benutzt es deshalb zum Präparieren photographischer Papiere (Stärkepapier, Arrowrootpapier).

Die sogenannte lösliche Stärke (Amylodextrin) entsteht beim Behandeln von Stärke mit sehr verdünnten Säuren. Sie wird durch Jod noch blau gefärbt, löst sich nicht in kaltem, leicht in warmem Wasser und wird durch Alkohol gefällt.

Dextrin. Das Dextrin kommt wahrscheinlich in der Pflanze nicht vor, seine Bildungsweisen aus Stärke wurden bereits oben erwähnt. Dextrin färbt sich mit Jod rot. Es löst sich schon in kaltem Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Man benutzt das Dextrin als Klebemittel.

Pyroxylin (Nitrozellulose).

Das Pyroxylin wurde von Schönbein 1846 entdeckt und erregte damals unter dem Namen Schiessbaumwolle grosses Aufsehen als Ersatzmittel des Schiesspulvers.

Das Pyroxylin entsteht, wenn man Zellulose in eine Mischung von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure eintaucht, dann sorgfältig auswäscht und trocknet. Auch Hydrozellulose liefert unter analogen Bedingungen Pyroxylin. Bei der Einwirkung der Salpeterschwefelsäure werden mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2 ersetzt. Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Schiessbaumwolle als ein Salpetersäureester der Zellulose anzusehen. Die Esterbildung verläuft nach dem Schema

$$X - OH + HNO_3 = \underset{\text{Salpetersäureester.}}{X - O \cdot NO_2} + H_2O.$$

Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird durch die Schwefelsäure unschädlich gemacht. Wir sahen oben, dass aus Zellulose und verdünnter Salpetersäure nicht Nitrozellulose, sondern unter Zerfall des Zellulosemoleküls schliesslich Oxalsäure gebildet wird.

Je nach den Bedingungen, die bei der Behandlung mit dem Säuregemisch eingehalten werden, entstehen Produkte von verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedenen Eigenschaften. Die Baumwolle hat zwar ihre Form nicht geändert — sie fühlt sich nur etwas rauher an — zeigt aber wesentlich andere chemische Eigenschaften. Sie hat ihr Gewicht um ein Viertel bis zur Hälfte vermehrt, verpufft im Feuer, löst sich in Essigäther und inAmylacetat und Methylalkohol, ferner (vorausgesetzt, dass sie nicht zu stark nitriert wurde, s. u.) in einem Gemisch von Alkohol und Äther auf und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungen als eine glasartige Haut ab. Hierauf beruht die Anwendung des Pyroxylins in der Photographie als Bildträger.

Kali löst das Pyroxylin unter Zersetzung auf, es entstehen Alkalinitrat und -nitrit. Durch Ammoniak wird es ebenfalls zerstört. Behandelt man das Pyroxylin mit Reduktionsmitteln, z. B. Essigsäure und Eisen, so verwandelt es sich wieder in gewöhnliche Baumwolle. Die Lösung des Pyroxylins in einem Gemisch von Alkohol und Äther bildet das allen Photographen bekannte Kollodium; dasselbe liefert beim Verdunsten ein vollkommen homogenes, glasartig durchsichtiges Häutchen, welches hinreichend fest ist, um Jodsilber und ähnliche Niederschläge einschliessen und Wasserstrahlen aushalten zu können, und welches möglichst indifferent gegen Chemikalien ist. Diesen Eigenschaften verdankt es seine immense Wichtigkeit für die Photographie.

Früher nahm man nur eine Art Pyroxylin oder Nitrozellulose an, bald aber zeigte sich, dass Unterschiede existierten in der Löslichkeit in Alkoholäther; dass manches Pyroxylin nicht löslich ist, und dass andererseits die löslichen Sorten, je nach der Bereitung, verschiedene Eigenschaften zeigten.

Eder und Wolfram[1]) haben sich besonders um die Erforschung der verschiedenen Arten von Nitrocellulose verdient gemacht. Eder verdoppelt die Formel der Zellulose und führt folgende Pyroxyline auf:

1. Zellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ . . . 14,14 % N.
2. Zellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . . . 12,75 % „
3. Zellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ . . . 11,11 % „

1) Phot. Mitt. 15 und 16.

4. Zellulosetrinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ . . . 9,15 % N.
5. Zellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ . . . 6,76 % „

Das erste ist die bekannte unlösliche Schiessbaumwolle, die jedoch immer kleine Mengen löslicher Substanz enthält.

Das Pentanitrat entsteht als Nebenprodukt bei Bereitung des Hexanitrats und unterscheidet sich von diesem durch die Löslichkeit in Ätheralkohol. Eder erhielt es durch 1—5stündiges Digerieren von Baumwolle mit einem Gemenge von gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur. In sehr ätherarmem Alkohol ist es unlöslich. Dadurch lässt es sich von dem gleichzeitig entstehenden Tetra- und Trinitrat trennen.

Tetranitrat erhielt Eder unter gewissen veränderten Nitrierungsbedingungen.

Neben dem Tetranitrat entsteht aber immer Trinitrat. Die Trennung dieser beiden Körper gelang Eder nicht, obschon diese in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen. Das Tetranitrat (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Kollodiumwollen) sind in reinem Äther und reinem Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Ätheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Äther. In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich.

Das Trinitrat. Die an diesem reichen Gemische werden von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmählich aufgelöst, ein grosser Ätherüberschuss fällt die konzentrierte alkoholätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich.

Die beschriebene Verbindung muss das wirkliche Zellulosetrinitrat sein und darf nicht etwa als ein Gemenge von Tetranitrat mit Dinitrat aufgefasst werden. Das Dinitrat hat nämlich die charakteristische Eigenschaft, aus der alkohol-ätherischen Lösung milchig trübe einzutrocknen und schon in ganz geringer Menge dem Tetranitrat beigemengt, die Kollodiumhaut trübe erscheinen zu lassen. Ist die aus irgend einem Pyroxylin erhaltene Kollodiumhaut (auf Glas) klar und blank, so kann Dinitrat — auch in kleinen Mengen — nicht vorhanden sein.

Zellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$, entsteht immer als letztes Produkt der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Zellulosenitrate, ausserdem bei der Einwir-

kung von sehr verdünnter und heisser Salpeterschwefelsäure auf Zellulose, wenn das Pyroxylin schon unter teilweiser Zersetzung und Entwickelung von roten Dämpfen sich zu lösen beginnt.

Wird eine Lösung von Pyroxylin in Ätheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmählich in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgibt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt.

Eder versetzte 2—4%iges Kollodium mit alkoholischer Kalilauge,[1]) verdünnte nach 1—2 Stunden mit Wasser und neutralisierte mit Schwefelsäure. Die gefällte flockige Masse stellt gewaschen und getrocknet das Dinitrat dar und bildet ein Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxyline) nur schwer entzündlich und verpufft bei 175° C. In Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton ist es leicht, sehr schwer in reinem Äther löslich. In äther-alkoholischer Kalilauge ist es löslich, ebenso in wässriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus alkalischem Kollodium gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Teil des Dinitrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze, gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der äther-alkoholischen Lösung, welche auf einer Glasplatte verdunstet, eine opake, milchig trübe, mürbe Kollodiumhaut hinterlässt; auch gutes Kollodium erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Kollodiumwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmählich das Zellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram nachgewiesen.

Wenn auch somit feststeht, dass es Pyroxyline gibt, die annähernd den Formeln für Di-,Tri,- Tetra- Penta- und Hexanitrat entsprechen, so sind diese Körper, wenigstens die niederen Stufen, doch niemals in reinem Zustande dargestellt worden.

In neuerer Zeit neigt man sich vielmehr der Ansicht zu, dass scharf abgegrenzte Nitrierungsstufen nicht existieren, und dass der Übergang von der einen in die andere Nitrierungstufe ein allmählicher ist, was bei dem unzweifelhaft sehr hohen Molekül der Zellulose sehr wohl möglich erscheint. Ja, es hat sich sogar gezeigt, dass es möglich ist, Nitrozellulosen mit verhältnissmässig geringem Stick-

1) Doppelt bis dreimal so viel als zur Neutralisation der vorhandenen Salpetersäure nötig ist.

stoffgehalt zu erzeugen, welche in Äther-Alkohol vollständig unlöslich sind, während andere von viel höherem Stickstoffgehalt sich darin lösen (Muspratt, techn. Chemie VII, 839).

Die Fabrikation der Nitrozellulose oder der für photographische Zwecke allein brauchbaren „Kollodiumwolle" ist durchaus Erfahrungssache, und es ist nicht ratsam, die für den Laien nicht ungefährliche Darstellung in grösserem Massstabe zu versuchen.

Von grösstem Einfluss sind bei der Bereitung des Pyroxylins: 1. der Wassergehalt des Säuregemisches, 2. die Temperatur, 3. die Dauer der Säureeinwirkung. Bei niederer Temperatur erhält man meist eine Kollodiumwolle, die sich in Alkoholäther ganz gut löst, deren Lösung aber ausserordentlich zähflüssig (viskos) ist. Ein aus kalt nitrierter Baumwolle hergestelltes einprozentiges Kollodium ist oft dickflüssiger als ein vierprozentiges aus Wolle, die bei hoher Temperatur nitriert wurde.

Für Versuche im kleinen bewährt sich besonders eine Mischung von Kalisalpeter mit Schwefelsäure, weil der Salpeter, wohl getrocknet und gepulvert, immer eine gleichmässige konstante Zusammensetzung besitzt. Man nimmt 6 Teile Schwefelsäure, $3^1/_2$ Teile Salpeter, 1 Teil Wasser auf $^1/_8$ Teil Baumwolle. Nach Hardwich rührt man die sich stark erhitzende Mischung so lange um, bis sie eine gleichmässige dicke Flüssigkeit bildet, taucht ein Thermometer hinein und gibt bei 63—66° die Baumwolle zu, die in Flocken gegen die Wandungen der Tasse gedrückt und untergetaucht wird. Kälter als 60° C. soll die Mischung nicht werden. Wenn alles eingetragen, lässt man 10 Minuten stehen, giesst die Säure ab, drückt aus und wirft die Wolle in kaltes Wasser, bewegt sie hin und her, bis sie sich kalt anfühlt; wäscht in fliessendem Wasser stundenlang, presst aus und lässt sie trocknen. Statt Salpeter wenden Fabriken lieber Salpetersäure an.

Ein erfahrener Operateur kann nach Hardwich schon beim Herausnehmen aus der Säure einen Schluss ziehen auf die Qualität der Wolle. Ist deren Quantität gering, das Ganze sehr mürbe, so dass kleine Stücke sich ablösen und in der Säure bleiben, so war die Temperatur zu hoch oder die Säuren zu schwach. Ist dagegen die Menge bedeutend, hält sie gut zusammen, so ist die Temperatur zu niedrig oder die Säuren zu stark.

Ausgezeichnete Kollodiumwolle wird z. B. von Schering (Berlin) fabriziert, ein besonders gereinigtes Produkt kommt unter dem Namen Celloidin in den Handel.

Gewisse Sorten Nitrozellulose finden ausgedehnte Verwendung bei

der Fabrikation des Zelluloids, das bekanntlich vielfach an Stelle der schweren und zerbrechlichen Glasplatten als Träger der Gelatineemulsion verwandt wird. Zelluloid ist eine Mischung von Nitrocellulose mit Kampfer oder anderen organischen Substanzen, die sich der Nitrozellulose gegenüber ähnlich wie der Kampfer verhalten. Die photographischen Films werden entweder aus Zelluloidblöcken geschnitten oder durch Ausgiessen einer Lösung von Nitrozellulose und Kampfer usw. auf Glas- oder Stahlplatten erzeugt Als Lösungsmittel dient vielfach Amylacetat, dessen durchdringender Geruch den fertigen Films häufig noch anhaftet; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Zelluloid als durchsichtige, strukturlose, ausserordentlich feste Haut zurück.

Albumin wurde als Bildträger von Niépce de St. Victor in die Photographie eingeführt, anfangs für den Negativprozess zum Überziehen von Glasplatten; als solches findet es keine Anwendung mehr. Dagegen ist es jetzt ein wichtiger Bildträger für den Positivprozess, und wird zur Herstellung des Albuminpapiers benutzt.

Albumin ist ein stickstoff- und schwefelhaltiger Körper von sehr komplizierter Zusammensetzung, der wie Fibrin und Caseïn, zu den früher sogenannten Proteïnstoffen gehört, die sich nicht nur im Tier-, sondern auch im Pflanzenorganismus finden. Um die Aufklärung der chemischen Natur der Eiweisskörper hat sich in den letzten Jahren namentlich Professor Emil Fischer (Berlin) die grössten Verdienste erworben.

Die Eiweissstoffe kommen teils in löslicher, teils in unlöslicher Modifikation vor. Die erste Modifikation findet sich in den Säften der Tiere und Pflanzen, die letztere wird künstlich erzeugt durch Kochen oder durch Fällen der Lösungen mit absolutem Alkohol, verschiedenen Säuren, Salzen usw. Löslich erhält man die Eiweisskörper durch Eindunsten der sie enthaltenden Lösungen unter 50°, sie bilden dann farblose, gummiartige Massen, die sich in Wasser lösen und mit Alkohol, Säuren und Salzen Niederschläge geben. Im unlöslichen Zustande bilden sie klumpige, geruchlose und geschmacklose Massen, die durch Alkalien und konzentrierte Säuren unter Zersetzung gelöst werden, und die mit Quecksilberoxydoxydul und Salpetersäure eine violettrote Färbung geben.

Charakteristisch für alle Eiweisskörper ist die sogenannte Biuretreaktion: versetzt man eine eiweisshaltige Lösung mit Natronlauge und fügt einen Tropfen Kupfervitriollösung hinzu, so entsteht eine blau- bis rotviolette Färbung.

Bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien, bei andauerndem

Kochen mit Wasser, bei der Fäulnis usw. zerfällt das äusserst komplizierte Eiweissmolekül in immer einfachere Verbindungen. Die ersten noch sehr hochmolekularen Spaltungsprodukte des Eiweiss werden Albumosen genannt.

Man hat sowohl das Albumin wie das Fibrin und Caseïn als Überzug von Papier angewendet; mit Erfolg jedoch bisher nur das erstere.

Von den verschiedenen Albuminen wird für photographische Zwecke in erster Linie das Eieralbumin verwandt, doch lassen sich auch mit Pflanzenalbumin gute Positivpapiere (Protalbinpapier) herstellen.

Das Albumin erhält man am besten aus Hühnereiweiss durch Vermischen mit Wasser, tüchtiges Schütteln (Schneeschlagen), Setzenlassen und Filtrieren, Verdunsten und Ausziehen der trocknen Masse mit Alkohol und Äther, welche die Fettbestandteile auflösen. Der Rückstand enthält dann noch etwa 5 % unorganische Bestandteile, darunter freies Alkali, Kochsalz und phosphorsaure Salze. Durch Versetzen einer Eiweisslösung mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleialbuminat, welcher nach dem Auswaschen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff reines Albumin liefert. Man kann es auch mit Hilfe der sogenannten Dialyse von fremden Salzen reinigen. Seine prozentische Zusammensetzung variiert etwas, im Mittel ist sie folgende:

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	22,4
Schwefel	1,6

Bei 60—70° trübt sich die Albuminlösung, und es scheiden sich grosse Flocken von koaguliertem Albumin aus. Je verdünnter die Lösung, desto höher ist die zum Koagulieren nötige Temperatur. Ist das Eiweiss alkalihaltig, so bleibt stets ein Teil in Lösung.

Bei diesem Koagulieren entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Das Eiweiss wird gefällt durch starken Alkohol (das durch Alkohol gefällte Eiweiss löst sich nach dem Auswaschen wieder in Wasser), Kreosot, unorganische Säuren, aber nicht durch organische. Die unorganischen Säuren gehen dabei eine Verbindung mit Eiweiss ein, die jedoch auch schon durch Wasser zerlegbar ist. Das so gewaschene Eiweiss löst sich dann wieder in Wasser auf. Verdünnte Salzsäure fällt das Albumin, konzentrierte Salzsäure löst es mit blauer Farbe. Die meisten Metallsalze koagulieren es, und verbinden sich dabei

mit ihm zu sogenannten Albuminaten. Am wichtigsten für die Photographie ist das Silberalbuminat, welches durch Fällen von Eiweisslösung mit Silberlösung als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten wird, der sich namentlich im trockenen Zustande im Licht rasch bräunt und einen höchst brillanten Ton annimmt, in Wasser unlöslich ist, obgleich er noch freies Silbernitrat enthält. Dieses Silberalbuminat löst sich in Alkalien. Merkwürdigerweise wird getrocknetes Albumin durch Erhitzen nicht koaguliert, ebensowenig durch Alkoholäther, wohl aber durch Metallsalze.

Um Papier mit Eiweiss zu präparieren, wird das Hühnereiweiss einem Reinigungsprozess unterzogen und gesalzen, dann lässt man das Papier darauf schwimmen, nachher wird es abgehoben und getrocknet. Es bleibt so eine Schicht von nicht koaguliertem Eiweiss am Papier heften. Legt man dieses Albuminpapier in Wasser, so löst sich das Eiweiss auf. Wärme allein koaguliert diese Eiweissschicht nicht. Dagegen findet die Koagulierung im Silberbade statt, indem sich hier das unlösliche Silberalbuminat bildet. Ist das Bad jedoch sehr verdünnt, so tritt diese Koagulierung nicht oder nur unvollständig ein, die Albumindecke löst sich los und die erzielten Bilder sind dann untauglich.

Lässt man Albumin an der Luft in Lösung stehen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und das Ganze wird sauer. Früher liess man solches Sauerwerden absichtlich eintreten, damit das Eiweiss beim Präparieren die Leimung des Papiers nicht auflöse; ja oft liess man das Eiweiss einen förmlichen Gärungsprozess durchmachen.

Caseïn. Das Caseïn oder der Käsestoff findet sich gelöst in der Milch aller Säugetiere und scheidet sich beim Versetzen der Milch mit wenig Säure als flockiger Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in sehr verdünnten Säuren und Alkalien löst. Die Lösungen des Caseïns koagulieren auch beim Siedepunkte noch nicht. Ähnlich wie das Albumin wurde das Caseïn versuchsweise zur Herstellung photographischer Papiere benutzte. Alkalische Caseïnlösungen gaben keine praktisch brauchbaren Resultate, dagegen erzielte Dr. O. Buss[1]) durch Anwendung einer Lösung von Caseïn in Zitronensäure gute Kopierpapiere. Caseïn löst sich leicht in konzentrierter Boraxlösung zu einer gummiartigen klaren Flüssigkeit, die als Klebemittel vielfach benutzt wird.

Gelatine. Verschiedene tierische Substanzen, wie Haut, Sehnen, Knochen und Fischblase, enthalten eigentümliche stickstoffhaltige

1) Eders Jahrb. 16, 105.

Substanzen, die, in heissem Wasser zunächst unlöslich, durch längeres Kochen löslich werden, und dann eine Lösung geben, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Man nennt diese Substanzen, die der Klasse der Albuminoide angehören, Leimsubstanzen. Im unreinen Zustande geben diese den gewöhnlichen braunen Tischlerleim, in der reinsten Form die farblose Gelatine. Diese ist eine geruch- und geschmacklose Masse, die im kalten Wasser aufschwillt, ohne sich zu lösen, dabei ihr mehrfaches Volumen Wasser aufsaugt, beim Erwärmen aber eine dünne Lösung gibt. Diese gerinnt beim Erkalten selbst dann noch, wenn sie nur 1 % Gelatine enthält. Die Fähigkeit zu gelatinieren kommt nur dem unverändertem Leim zu, nicht aber seinen Umwandlungsprodukten, den Gelatosen oder Glukosen. Wenn eine Leimlösung daher mit irgend welchen Mitteln behandelt wird, durch die Eiweisskörper in Albuminosen gespalten werden, so verliert sie die Fähigkeit zu erstarren. Dies geschieht durch Kochen mit Wasser ohne oder schneller mit erhöhtem Druck, ferner durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, durch Verdauung und durch Fäulnis. Durch diesen Prozess wird der Leim erst in Gelatosen, dann in weitere Spaltungsprodukte zerlegt. Aber noch bevor es zu zu dieser Spaltung kommt, tritt ein Stadium ein, in dem die Leimlösungen sonst unverändert sind, aber nicht mehr gelatinieren. (Cohnheim, Eiweisskörper, II. Aufl. S. 291.)

Der Schmelzpunkt einer Gelatinelösung liegt um 8—10° höher als der Erstarrungspunkt. Beide liegen um so höher, je gelatinereicher die Lösung ist. Verschiedene gleich gelatinereiche Lösungen unterscheiden sich aber je nach der Gelatinequalität in ihrem Erstarrungspunkt oft um 8—9°.

Kochen und längeres Digerieren drückt das Erstarrungsvermögen der Gelatine herab (s. o.). Man darf solches daher bei Emulsionsbereitung nicht länger ausdehnen als nötig.

Gegenwart von Säure und Ammoniak oder Alkali vermindern namentlich in höherer Temperatur das Erstarrungsvermögen ebenfalls. Ein Zusatz von 2 % Ammoniak, wie er oft bei Emulsionen benutzt wird, drückt den Erstarrungspunkt bei dreistündigem Erwärmen um 1—2° herunter (Eder). Man setzt daher bei ammoniakalischen Emulsionen einen Teil der Gelatine erst nach dem Reifungsprozess zu. Sulfate, Citrate, Tartrate, Acetate, Glycerin und Zucker erhöhen nach Pauli den Erstarrungspunkt; Chloride, Chlorate, Nitrate, Bromide, Jodide, Alkohol und Harnstoff setzen ihn herab.

Spaltung der Gelatine beim Kochen. Nach Hofmeister entstehen beim langen Kochen von Gelatinelösung als weitere

Spaltungsprodukte der zunächst gebildeten Gelatose (s. o.): Semiglutin (durch Platinchlorid fällbar, in Alkohol unlöslich) und Hemicollin (durch Platinchlorid nicht fällbar, in Alkohol löslich). Ähnlich dem Kochen wirkt mit der Zeit länger andauerndes Erwärmen auf 30—50° C. Semiglutin reduziert Silbernitrat ohne es zu fällen, Hemikollin fällt das Silbernitrat flockig. Versetzt man eine Silbernitratlösung mit Gelatose, so verursacht Chlornatrium in dieser Lösung keine Fällung von Chlorsilber mehr; auch ist die wässerige Lösung sowohl an sich wie auf Papier gestrichen fast völlig unempfindlich gegen Licht. Die Zersetzung der Gelatine wird durch Ammoniak beschleunigt. Bei längerem Erwärmen stellt sich ein Fäulnisprozess ein, bei dem sich Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, Glycocoll, Peptone und Kohlensäure bilden. Ammoniak bleibt an Fettsäure gebunden z. T. in Lösung.

Gerbung. Das Erstarrungsvermögen der Gelatine wird gehoben durch geringe Mengen Alaun, Chromalaun, Gerbstoff, Formaldehyd und einige andere Substanzen, die für die Praxis weniger in Betracht kommen. Besonders kräftig wirkt der Chromalaun; diese Substanzen machen, im Gegensatz zu den obenerwähnten Salzen, in etwas grösserer Menge angewandt den Leim unlöslich.

Schon 0,2 % Chromalaun heben den Erstarrungspunkt um 1—2° und veranlassen, dass die erstarrte Gelatine sehr schwer wieder schmilzt (Lösungen der Art sind daher vor dem Erstarren zu verarbeiten). Chromalaun wird aus diesem Grunde bei schwer erstarrenden Emulsionen gern zugesetzt. Eder rät, davon nicht mehr als 0,1 % zu nehmen. (Auf 500 Teile Emulsion 5—6 Teile einer Lösung von 20 Teilen Chromalaun in 450 Teilen Wasser und 200—240 Teilen Glycerin. Letzteres erleichtert das Eindringen des Entwicklers.)

Noch energischer wirkt der basische Chromalaun (siehe S. 297), den die Gebr. Lumière & Seyewetz zum Härten der Gelatine empfehlen.[1] Die genannten Forscher fanden, dass mindestens zwei Gramm Chromalaun oder die äquivalente Menge eines anderen Chromsalzes nötig ist, um 100 *g* Gelatine vollkommen unlöslich zu machen, so dass sie selbst siedendem Wasser widersteht. Mehrfach wiederholte Waschungen mit siedendem Wasser erträgt die mit gewöhnlichem Chromalaun gehärtete Gelatine niemals, wohl aber die mit basischem Chromalaun gehärtete. Ferner wurde festgestellt, dass 100 *g* Gelatine im Maximum 3,3—3,5 *g* Chromoxyd festzuhalten vermögen, gleichgiltig, welches Chromsalz zum Härten der Gelatine verwendet wurde.

1) Z. f. wiss. hot. II, 16.

Gewöhnlicher Alaun wirkt viel weniger energisch als Chromalaun. Man kann einer Emulsionsgelatine 10% Alaun ohne Schaden zusetzen (Eder) und dadurch ihren Erstarrungspunkt heben. Auch nach dem Erstarren wird solche Gallerte durch Erwärmen wieder leicht flüssig. Mit 15% Alaun (d. h. 15% vom Gewicht der Gelatine) erstarrt die Gelatinelösung um 5—6° höher und der Schmelzpunkt liegt um 15—20° höher als vorher.

Sehr stark gerbend wirken auch Urannitrat, rotes Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid und am besten Tannin, letzteres fällt aus Leimlösungen unlöslichen gerbsauren Leim aus. Silbernitratlösungen koagulieren Albumin leicht, nicht aber den Leim; letzterer löst sich sogar in starken Silberlösungen auf, auch eine konzentrierte kalte Rhodanammoniumlösung löst Gelatine.

Die Gerbung mit Formaldehyd (Formalin) ist besonders bequem, weil man nach der Behandlung mit der härtenden Lösung nicht mehr zu waschen braucht. Der Formaldehyd kann der Gelatine schon vor dem Giessen der Schichten zugesetzt werden (1 *g* Formaldehyd 40%ig auf 30 *g* trockne Gelatine) oder man badet die zu härtenden Schichten in einer verdünnten Formalinlösung. Auch durch Formaldehyddämpfe wird Gelatine unlöslich gemacht. Die Härtung mit Formaldehyd kann so weit getrieben werden, dass die Gelatine selbst kochendem Wasser widersteht.

Bei dem Abziehen der Negativschichten vom Glase dient der Formaldehyd ebenfalls als Gerbungsmittel. Gelatinebilder werden zweckmässig so gehärtet, dass man dem letzten Waschwasser etwas Formaldehyd zusetzt und die Bilder, ohne sie nochmals abzuspülen, zum Trocknen aufhängt, die Schicht wird dadurch widerstandsfähiger und das lästige Zusammenkleben der Bilder namentlich bei warmem Wetter verhindert.

Während die Härtung der Gelatine durch basischen Chromalaun schon bei der Einwirkung der wässerigen Lösung eintritt, wirkt der Formaldehyd erst härtend beim Eintrocknen der mit wässrigem Formalin getränkten Schicht. Legt man ein Gelatinebild etwa 5 Minuten in eine 3—4%ige Formalinlösung, und bringt es dann in Wasser von 45°, so löst sich die Schicht schnell auf; lässt man aber das Bild zunächt trocknen, so widersteht es selbst 80—90° heissem Wasser. Bei starker Härtung wird die Bildschicht oft gar zu spröde; man setzt deswegen dem Härtungsbade zweckmässig etwas Glycerin zu, welches die Gerbung der Gelatine nicht beeinträchtigt, z. B.:

1000 *ccm* destilliertes Wasser,
25 „ Formalin,
50 „ Glycerin.

In dieses Bad werden die gewässerten Bilder 5 Minuten lang gelegt und dann direkt getrocknet.

Auch Pyrogallol gerbt die Gelatine, namentlich aber dessen braune Oxydationsprodukte,[1]) wie sie beim Entwickeln entstehen. Die be kannte Erscheinung des starken Reliefs bei mit Pyro entwickelten Gelatinenegativen ist auf diese Gerbung der Schicht zurückzuführen; die Gerbung tritt natürlich besonders da ein, wo viel Bromsilber reduziert, also viel Pyro oxydiert wurde.

Auch freies Brom härtet die Gelatine (s. S. 160).

Löslichkeit der Gelatine in Alkohol. Gelatine ist in Alkohol unlöslich. Man kann sie aber leicht durch Vermittelung einer organischen oder anorganischen Säure darin löslich machen. So lässt sich eine Lösung von 1 Teil Gelatine in 10 Teilen Eisessig beliebig mit Alkohol verdünnen. Nach Eder bleibt solche mit Eisessig behandelte Gelatine auch dann in Alkohol löslich, wenn man die Säure mit Ammoniak abstumpft.

In der Wärme löst sich Leim in Glyzerin; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer elastischen Masse (Hektographenmasse), die zum Abziehen der Negative empfohlen worden ist.

Die aus verschiedenen Leimsubstanzen erhaltenen Leimsorten differieren etwas in ihren Eigenschaften. Die oben erwähnten Eigenschaften gelten nur für den aus Häuten, Knochen und Fischblase (Hausenblase) gewonnenen Leim; man nennt ihn Glutin. Etwas anders verhält sich der Knorpelleim, das sogenannte Chondrin. Dieses wird durch Schwefelsäure und Essigsäure aus seiner Lösung anfangs gefällt, später jedoch bei weiterem Säurezusatz wieder aufgelöst. Eisenchlorid und basisch essigsaures Bleioxyd (welche den gewöhnlichen Leim nicht fällen) fällen das Chondrin, ebenso wirken manche andere Metallsalze; mitunter löst sich der Niederschlag im Überschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Leimsorten ist durchschnittlich folgende:

	Glutin	Chondrin
Kohlenstoff	49,3	50
Wasserstoff	6,6	6,6
Stickstoff	18,3	14,4
Sauerstoff	25,8	29

1) Auch andere Phenolentwickler können ähnlich wirken; siehe Lumière et Seyewetz, Bull. Soc. chim. 35, 377, Journ. de Chim. phys. 1906, S. 609.

Die Gelatine ist heutzutage der bei weitem wichtigste Bildträger. Sie dient in grossen Quantitäten zur Herstellung der Trockenplatten, der Bromsilber- und Chlorsilbergelatinepapiere, der Pigmentpapiere, ferner im Lichtdruck und in fast allen anderen photographischen Reproduktionsverfahren.

Über die Prüfung der Gelatine für photographische Zwecke gibt Eder folgende Regeln:

Die für die einzelnen photographischen Prozesse, wie Pigmentdruck, Lichtdruck, Heliogravüre, Bromsilber-Emulsions-Verfahren, verwendbaren Gelatinesorten müssen alle zwei Anforderungen entsprechen, nämlich: vollständige Löslichkeit in warmem Wasser und möglichst vollständige Abwesenheit von Fett. Die anderen Eigenschaften, wie z. B. möglichst grosse Klarheit und Durchsichtigkeit der wässerigen Lösung, mehr oder weniger bedeutendes Erstarrungsvermögen, Schmelzpunkt der Gallerte usw., sind nicht unumgängliches Erfordernis für alle photographischen Gelatinesorten, ja man verlangt für die verschiedenen Methoden sogar Gelatine von entgegengesetzten Eigenschaften.[1] Z. B.: Gelatine für Pigmentdruck und Heliogravüre braucht nicht klar zu sein, soll sich aber leicht in lauem Wasser lösen, und das rasche Erstarrungsvermögen der Gallerte ist hierbei viel weniger wichtig als beim Bromsilber-Emulsions-Verfahren, bei welchem diese Eigenschaft nebst Klarheit unbedingt verlangt werden muss. Daraus geht hervor, dass die Untersuchung einer photographischen Gelatine je nach ihrer Bestimmung nach verschiedenen Richtungen hin vorgenommen werden muss. Über die Prüfung und eventuelle Reinigung von Gelatine für die Zwecke des Lichtdruckes berichtete Valenta Phot Korr. 1904, S. 27.

Die Proben, welche bei der Prüfung einer Gelatinesorte von dem Praktiker vorgenommen werden sollen, sind folgende:

1. Löslichkeit und Klarheit. Die zerkleinerte und in Wasser durch $^1/_2$–1 Stunde geweichte Gelatine soll sich beim Erwärmen auf einem Wasserbade allmählich gänzlich auflösen, so dass weder grössere Flecken oder Fasern ungelöst bleiben, noch sich Gelatinepartikelchen der Auflösung entziehen. Es ist zu bemerken, dass zu kurz eingeweichte Gelatine sich beim Erwärmen schwierig löst und man demzufolge dicker geschnittene Gelatine länger bis zur völligen Erweichung einweichen muss, als dünngeschnittene. Absolut wasserklare Gelatine trifft man selten; eine mässige Opaleszenz oder geringe homogene Trübung, sowie mehr oder weniger starke gelbliche Färbung schaden der Verwendung der Gelatine selbst für Emulsionszwecke nicht.

2. Fettgehalt. Zur Prüfung auf Fett löse man mindestens 40—50 g Gelatine in $^1/_2$ Liter Wasser auf und lasse die Lösung an einem lauwarmen Orte wohlbedeckt mehrere Tage lang stehen. War Fett zugegen, so scheidet es sich an der Oberfläche der Lösung allmählich ab und sammelt sich in kleinen, nicht zu verkennenden Fettaugen. Zeigt eine Gelatine deutlich einen Fettgehalt, so ist sie zu verwerfen, da dieser in allen Prozessen stört.

1 Siehe Eder, Reaktion der Chromsäure und Chromate auf Leim, Gummi usw., in ihren Beziehungen zur Photographie, Wien 1878.

3. Festigkeit und Härte. Sehr wichtig ist die Prüfung der Gelatine auf die Festigkeit der daraus hergestellten Gallerte, was für die meisten photographischen Prozesse von höchstem Belang ist.

Man prüft die Festigkeit einer Gallerte am besten mit dem Lipowitzschen Druckapparat, für welchen Eder schon früher eine genaue Gebrauchsanweisung gegeben und Normalzahlen ausgemittelt hat.



Fig. 17.

Die Form, welche er dem Apparate gegeben hat, sowie dessen Handhabung, geht aus der nebenstehenden Figur hervor. (Fig. 17.)

Man wiegt möglichst genau 2,5 *g* Gelatine ab, übergiesst sie in einem Becherglase von 4 *cm* Durchmesser mit $47 \frac{1}{2}$ *ccm* Wasser, lässt es $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen, löst dann die Gelatine durch Eintauchen des Becherglases in warmes Wasser auf und stellt dann das Gefäss 24 Stunden bei Seite, womöglich in einem Zimmer von 15° C. Lufttemperatur.[1]) Während aller dieser Operationen muss das Becherglas mittels einer Glasplatte wohl bedeckt sein.

Nach dieser Zeit ist die Lösung, welche 5% Gelatine enthält, gelatiniert und nunmehr wird das Becherglas unter den Apparat gebracht. Man stellt das Becherglas derart unter den beweglichen Stempel, dass derselbe mitten auf die Gallerte drückt, und bringt nun allmählich Schrotkörner auf den Metalltrichter, damit das Instrument einsinkt und die Gallerte einreisst. In dem Momente, wo die Gallerte einen Riss bekommt, hört man mit dem Schrotzusatz auf. Man ermittelt nun das Gewicht des Drahtes, Trichters und der zugegebenen Schrotkörner und notiert dasselbe.

Eine gute Gelatine soll eine so feste 5%ige Gallerte geben dass sie (bei oben beschriebener Probe) erst bei einer Belastung von 300 bis 400 *g* reisst. Weiche Sorten reissen schon unter 200 *g*, sehr feste erst über 700 *g*.

4. Anquellen im kalten Wasser. Die Fähigkeit der Gelatine, in kaltem Wasser durch Anquellen mehr oder weniger Wasser aufzunehmen, ist variabel. Man bestimmt das Aufsaugungsvermögen für Wasser, indem man ein genau gewogenes Stück Leim 24 Stunden lang in Wasser von 15° C. legt, dann die erweichte, gequollene Masse aus dem Wasser nimmt, vorsichtig mittelst Fliesspapier trocknet und wiegt. Gute photographische Gelatine soll leicht aufquellen und das 5 bis 8fache Gewicht an Wasser aufsaugen.

5. Schmelz- und Erstarrungspunkt. Eine 4%ige Gelatinegallerte (4 *g* Gelatine, 96 *ccm* Wasser) soll nicht unter 28 bis 30° C. schmelzen; schlechte Gelatine schmilzt schon bei 25° C. Dieselbe Lösung soll beim Abkühlen auf

1) Für genaue Proben ist es nötig, das Becherglas vor der weiteren Prüfung eine Stunde in Wasser von 15° C. zu stellen. Für den praktischen Photographen genügt es, die Temperatur nur annähernd einzuhalten und das Gefäss im Sommer an einen kühlen Ort zu stellen.

22 bis 25° C. anfangen, gelatinös zu werden, und bei 20 bis 23° C. völlig erstarren. Schlechte Gelatine erstarrt oft erst bei 17 bis 18° C.

Man kann auch den Schmelzpunkt einer stärkeren, z. B.: einer 10%igen Lösung bestimmen. Derselbe soll in diesem Falle bei 32 bis 34° C. liegen, der Erstarrungspunkt aber nicht unter 22 bis 26° C.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Gallerte erfordert einige Vorsicht: Man stelle das Becherglas mit der Gallerte in ein Wasserbad, das allmählich (!) erwärmt wird. Die Temperatur darf nur langsam von Grad zu Grad steigen. Sowie man bemerkt, dass die Gallerte an den Glaswandungen zu erweichen beginnt, zieht man die Flamme weg und wartet ab, ob bei dieser Temperatur das allmähliche, weitere Schmelzen der Gallerte erfolgt. Ist dies der Fall, so tauche man das Thermometer in den geschmolzenen Teil der Gallerte und lese die Temperatur ab. Eventuell wird noch weiter erwärmt.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes schmilzt man die Gallerte völlig und lässt sie dann (bei eingetauchtem Thermometer) an der Luft stehen, versucht zeitweilig durch Umrühren mit dem Thermometer, ob die Lösung schon gestockt ist oder nicht, und notiert den Punkt der beginnenden und vollendeten Erstarrung.

6. Aschengehalt. Die Gelatine soll keinen übermässigen Aschengehalt haben, im Mittel 1 bis 3%. Übrigens kommen noch gute Gelatinesorten mit 4% Asche vor. Man achte auf absichtlichen Alaunzusatz, um den Leim zu härten. — Diese Probe bleibt am besten einem Chemiker überlassen.

7. Wassergehalt. Ähnliches gilt vom Wassergehalt der Gelatine, welcher bei 120° C. bestimmt 16 bis 19% beträgt.

8. Fäulnis. Dagegen soll kein Photograph versäumen, zu bestimmen, ob die Gelatine mehr oder weniger leicht der Fäulnis unterworfen ist. Zu diesem Ende stellt man 5 bis 10%ige Gelatinelösung in einer bedeckten Glasflasche an einen lauwarmen Ort von ungefähr 30 bis 40° C. und lässt sie mehrere Tage bis eine Woche lang ruhig in der Wärme stehen. Schlechte Gelatine fault schon nach 3 bis 4 Tagen, stösst Ammoniakdämpfe aus, welche befeuchtetes, rotes Lackmuspapier bläuen, und hat das Erstarrungsvermögen verloren. Gute Gelatine entwickelt selbst nach länger als acht Tagen keine Ammoniakdämpfe und hat das Erstarrungsvermögen nicht verloren, obschon es immer geschwächt ist.

9. Gehalt an Säure oder Alkali. Die warme, wässerige Lösung der Gelatine wird mittelst des Lackmuspapieres auf die saure oder alkalische Reaktion geprüft. Die sauer reagierenden Gelatinesorten sind für die sogenannte Kochmethode des Bromsilberverfahrens vorzuziehen, da dieselben klarer arbeitende Platten geben. Diese Gelatinesorten sind auch der Fäulniss unter Ammoniakentwicklung weniger unterworfen, als die alkalischen Sorten.

10. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit einer Gelatine für das Emulsionsverfahren macht man am besten eine kleine Probeemulsion, da alle anderen Prüfungsmethoden nicht zuverlässig genug sind.

Als eine anerkannte Probe, ob eine Gelatine sich zum Ammoniakverfahren eignet, empfiehlt Vogel die folgende: Man löst 1 Teil der Gelatine in 10 Teile Wasser und versetzt mit gleichviel ammoniakalischer Silberlösung. Leztere erhält man, indem man zu einer 10%igen Höllensteinlösung so lange Ammoniak setzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Gelatine, mit dieser Lösung gemischt, muss selbst beim minutenlangen Eintauchen im Wasser von 40° C. farblos bleiben; färbt sie sich, so ist sie zu verwerfen.

Von grösster Wichtigkeit für die photographische Praxis sind die Diffusionsvorgänge in Gelatineschichten, die namentlich beim Waschen der Emulsion, beim Entwickeln der Platten, beim Fixieren und beim Auswaschen der fixierten Schichten stattfinden. R. S. Liesegang und J. Gaedicke haben sich besonders mit dem Studium dieser Diffusionserscheinungen beschäftigt.[1]) Die auffallende Tatsache, dass Bromsilberkollodium durch manche Entwickler verschleiert wird, die Bromsilbergelatine klar entwickeln, führt Liesegang[2]) auf die Verschiedenheiten der Diffusionsvorgänge bei Kollodium und Gelatine zurück.

Legt man eine belichtete Trockenplatte in den Entwickler, so saugt die Schicht sich sehr schnell voll, und der Entwickler kommt in der angewandten Konzentration zur Wirkung, legt man die Platte aber zunächst in Wasser und dann erst in den Entwickler, so dauert es ziemlich lange, bis die Entwicklerlösung das Wasser verdrängt hat, im letzteren Falle wird also zunächst auf die Platte ein sehr viel verdünnterer Entwickler einwirken, als beabsichtigt war; bekanntlich ist ein stark verdünnter Entwickler durchaus nicht immer zweckmässig. Sehr konzentrierte Salzlösungen werden von der Gelatine viel langsamer aufgenommen als etwas verdünntere, daraus ergibt sich, dass eine gesättigte Lösung von Fixiernatron langsamer fixiert als die von der übsichen Konzentration.

Mit Wasser oder verdünnten Salzlösungen getränkte Gelatine gibt an eine konzentrierte Salzlösung Flüssigkeit ab; von diesem Vorgang macht man zuweilen Gebrauch beim Auswaschen fixierter Platten. Setzt man dem Entwickler kolloidale oder andere Substanzen zu, die das Eindringen des Entwicklers in die Gelatineschicht hemmen, so wird die Entwicklung verzögert. Gehärtete Gelatineschichten sind weniger durchdringlich wie ungehärtete.

IX. Das Papier.

Papier ist im allgemeinen verfilzte Zellulose, die je nach dem Rohmaterial mehr oder weniger rein ist. Der Holzstoff, aus dem die Zellulose meist hergestellt wird, enthält neben der in Kupferoxydammon löslichen Zellulose (Zellsubstanz) die sogenannte Lignose (Holzsubstanz), die in Kupferoxydammon unlöslich ist und mit verdünnter Salpetersäure gekocht der aromatischen Reihe angehörige

1) Eders Jahrb. 97, 249.

2) Liesegang Zeitschr. f. phys. Chemie 99, 562 und 571, ferner Photographische Physik v. Liesegang S. 53.

Körper liefert. Daneben finden sich in dem Holze Harze, Tannin, Eiweiss, Farbstoffe, Stärkemehl usw. Man sucht zwar durch Auskochen mit Lauge usw. die Mehrzahl dieser Substanzen zu entfernen, bringt aber oft durch den Bleich- oder Färbeprozess dafür wieder neue, ebenso schädliche hinein.

Photographisches Papier. Der Zeichner nimmt zu seinen Entwürfen ein festes, glattes, homogenes Papier, dies ist auch in der Photographie nötig. Auf Filtrierpapier z. B. würde man nur rauhe und faserige Bilder erzielen, und obendrein würde dieses Papier, da es an manchen Stellen härter, an anderen weicher ist, ein ungleiches Eindringen der Sensibilisierungsbäder veranlassen und infolgedessen sich im Licht ungleich schwärzen. Ferner würden die Chemikalien in die lockere Papiermasse tief eindringen, und dementsprechend würde sich ein Teil des Bildes innerhalb des Papiers bilden und dann wohl in der Durchsicht, nicht aber in der Aufsicht sichtbar sein (ähnlich wie bei einem Negativ). Ausserdem würde aber auch ein solches Papier äusserst unempfindlich sein und bei den vorzunehmenden Waschungen reissen.

Aus diesen Andeutungen geht schon hervor, welche Eigenschaften ein photographisches Papier haben muss.

1. Es muss eine völlig glatte, gleichartig feste und homogene Schicht bilden.
2. Es darf kein tiefes Eindringen der Chemikalien gestatten, sondern muss dieselben auf der Oberfläche festhalten.
3. Es muss sich schnell und gleichartig im Licht färben und dabei einen möglichst brillanten, angenehmen Ton annehmen.

Die erste Bedingung erreicht man durch eine sorgfältige Auswahl des Rohmaterials. Nur die sorgfältigst gereinigte Zellulose soll zu dem Papiere verwendet werden. Man muss bei der Fabrikation selbst Anwendung von Eisengeräten möglichst vermeiden, weil diese Veranlassung geben zu Rostflecken, die sich beim Kopieren schwarz färben. Es existieren nur wenige Papierfabriken, die ein gediegenes Papier für photographische Zwecke liefern. Die bekanntesten sind in Rives bei Grenoble und in Malmedy (Steinbach). Neuerdings werden aber auch von anderen deutschen Firmen ausgezeichnete photographische Rohpapiere erzeugt.

Die rohe aus Holz hergestellte Zellulose, die noch die sogenannten inkrustierenden Substanzen, die natürlichen Bestandteile des Zellstoffs (s. oben S. 336) enthält, nennt man Holzschliff. Den Holzstoff erkennt man, wenn man das zu prüfende Papier mit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser oder von Phloroglucin in verdünnter

Salzsäure befeuchtet. Holzstoffhaltiges Papier färbt sich im ersteren Fall tief gelb, im letzteren Fall dunkelrot, reines Zellulosepapier bleibt ganz oder fast ungefärbt. Heutzutage kann man auch aus Holzzellulose völlig reines Papier herstellen.

Papier, welches grössere Mengen von Holzstoff enthält, ist für photographische Zwecke nicht gut verwendbar, weil solches am Licht in kurzer Zeit gelb wird. Um das zum Bleichen des Papiers benutzte Chlor unschädlich zu machen, werden die Papiere häufig mit unterschwefligsaurem- oder schwefligsaurem Natron versetzt, welche im Silberkopierprozess schädlich wirken können. Photographische Papiere sollen deshalb frei von derartigen Vereinigungen sein.

Wie bereits früher bemerkt wurde, ist das Papier, welches die Fabriken liefern, sogenanntes Rohpapier, welches erst einer nachträglichen Leimung und Salzung unterzogen werden muss, um für photographische Kopierzwecke brauchbar zu sein. Durch diese nachträgliche Leimung erfüllt man die zweite Bedingung (s. o.). Die Leimung bildet einen schützenden Überzug, welcher die Poren der Papiermasse verstopft, ihr eine homogene Fläche gibt und die Festigkeit und Empfindlichkeit mehrt. Das Rohpapier an sich ist jedoch keineswegs ungeleimt, sondern hat bereits in der Fabrik eine Leimung erfahren, entweder mittels Stärke oder Gelatine und Alaun, oder mittels Alaun oder Harzseife. Die Leimung ist meist Geheimnis der Fabrikanten und infolgedessen haben sich eben gewisse Papiere grossen Ruf erworben. Die Art der Leimung hat übrigens Einfluss auf den Ton der fertigen Bilder und daher wirken kleine Unterschiede in der Leimung auf das Ansehen derselben. Diese erste Leimung, welche das Papier stets erfährt, reicht für Bilder von untergeordneter Qualität aus; zur Erzielung brillanter Kopien überzieht man aber das Papier noch mit verschiedenen Substanzen, die neben der Bedingung 2 (s. o.): Verhindern des Einsinkens der Chemikalien, auch noch der Bedingung 3: Erzielung eines brillanten Tones, Genüge leisten. Man verwendet als solchen Überzug Albumin, Stärke, Gelatine oder Kollodium, seltener Harz. Von diesen Substanzen ist das erstere die am meisten angewendete. Der Albuminüberzug empfiehlt sich durch seine grosse Lichtempfindlichkeit, intensive und brillante Färbung, die er (in Verbindung mit Silbersalzen) im Sonnenlicht annimmt, den schönen Ton und Glanz und die grosse Feinheit in den Details der darauf kopierten Bilder. Bei der Fabrikation der glänzenden und mancher matten Auskopier- und Entwicklungspapiere dient als Unterlage das sogenannte Barytpapier, welches einen glänzenden oder matten Überzug von Baryum-

sulfat und gehärteter Gelatine trägt. Diese **Barytpapiere besitzen eine völlig strukturlose, homogene Oberfläche und bewirken gleichzeitig** das feste Anhaften der lichtempfindlichen **Schicht am Papier.**

Kartonpapiere. Die Papiere werden jetzt aus den verschiedensten Materialien gemacht. Die besten sind diejenigen aus reinen Leinenhadern, die wesentlich aus verfilzter Zellulose bestehen, weniger gut sind schon die aus Baumwolle, Juten oder Nessel hergestellten Papiere, noch schlechter die aus Stroh oder rohem Holzschliff gefertigten.

Für photographischen Gebrauch sollte nur bestes Rohmaterial zugelassen werden. Für Kartonpapiere greift man gern zu billigerem Material, indem man auch gefärbte Fasermassen durch schweflige Säure oder Chlor zu bleichen sucht, wobei leider nicht selten Bleichsubstanz in den Fasern zurückbleibt. Diese schafft man zwar durch unterschwefligsaures oder besser schwefligsaures Natron hinweg. Ein kleiner Überschuss von Fixiernatron kann aber auf aufgeklebte Photographien äusserst nachteilig wirken, wenn sich dasselbe zersetzt und Schwefel ausscheidet, der in dem Bilde Schwefelsilber erzeugt. Schwefligsaures Natron ist viel weniger nachteilig, weil es keine Schwefelabscheidung veranlasst.

Noch schlimmer als diese „Antichlore" wirken zugesetzte Farbstoffe, die oftmals schwefelhaltig sind, auf aufgeklebte Bilder. Die Wirkung stellt sich erst meist nach Wochen ein. Um Kartons daraufhin zu prüfen, mischt man zu frischem Kleister 5 % Eisessig und klebt damit frische, gut gewaschene und fixierte Silberbilder auf den fraglichen Karton. Enthält derselbe schädliche Substanzen, so zeigen dieselben nach 24 Stunden gelbe Flecke.

Um sicher zu sein, schneidet man ein Bild in zwei Hälften und klebt das eine auf den zu prüfenden, das andere auf weissen, bereits als gut befundenen Karton. Goldaufdruck kann ebenfalls von grösstem Nachteil sein, wenn derselbe aus schwefelhaltigen Stoffen, z. B. Musivgold (Schwefelzinn), besteht. Dass überhaupt schwefelhaltige Farbstoffe zu verbannen sind, versteht sich danach von selbst; als solche kennzeichnen wir Ultramarin, Musivgold, Zinnober, grünen Zinnober. Kadmiumgelb wird kaum angewendet, da es zu teuer ist.

Photographische Packpapiere. Grosse Mengen Papier werden zur Verpackung von Trockenplatten und lichtempfindlichem photographischem Papier verbraucht. Man nimmt der Billigkeit wegen Holzsubstanz als Rohmaterial.

(Fortsetzung des Textes auf Seite 363.

Atomgewichte der wichtigsten Elemente.[1])

Name	Symbol	Atomgewicht bezogen auf		Name	Symbol	Atomgewicht bezogen auf	
		O = 16	H = 1			O = 16	H = 1
Aluminium . .	Al	27,1	26,9	Natrium . . .	Na	23,05	22,88
Antimon	Sb	120,2	119,3	Nickel	Ni	58,7	58,3
Argon.	A	39,9	39,6	Osmium	Os	191	189,6
Arsen	Ar	75	74,4	Palladium .	Pd	106,5	105,7
Baryum.	Ba	137,4	136,4	Phosphor . .	P	31,0	30,77
Beryllium	Be	9,1	9,03	Platin	Pt	194,8	193,3
Blei	Pb	206,9	205,35	Quecksilber .	Hg	200,0	198,5
Bor	B	11	10,9	Radium . . .	Ra	225	223,3
Brom	Br	79,96	79,36	Rubidium . . .	Rb	85,5	84,8
Cadmium . . .	Cd	112,4	111,6	Sauerstoff .	O	16,00	15,88
Cäsium	Cs	132,9	131,8	Schwefel . . .	S	32,06	31,83
Calcium	Ca	40,1	39,8	Selen	Se	79,2	78,6
Cerium	Ce	140,25	139	Silber.	Ag	107,93	107,12
Chlor	Cl	35,45	35,18	Silicium . . .	Si	28,4	28,2
Chrom.	Cr	52,1	51,7	Stickstoff . .	N	14,04	13,93
Eisen	Fe	55,9	55,5	Strontium . .	Sr	87,6	86,94
Fluor	F	19	18,9	Tellur	Te	127,6	126,6
Gold	Au	197,2	195,7	Thallium. . . .	Tl	204,1	202,6
Helium	He	4	4	Thorium	Th	232,5	230,8
Iridium	Ir	193,0	191,5	Titan	Ti	48,1	47,7
Jod	J	126,85	125,9	Uran	U	238,5	236,7
Kalium	K	39,15	38,86	Vanadium . .	V	51,2	50,8
Kobalt	Co	59,0	58,6	Wasserstoff .	H	1,008	1,00
Kohlenstoff. .	C	12,0	11,91	Wismut. . . .	Bi	208,5	206,9
Kupfer	Cu	63,6	63,1	Wolfram . . .	W	184	182,6
Lithium	Li	7,03	6,98	Zink	Zn	65,4	64,9
Magnesium . .	Mg	24,36	24,18	Zinn	Sn	119,0	118,1
Mangan	Mn	55,0	54,6	Zirkon	Zr	90,6	89,9
Molybdän . . .	Mo	96,0	95,3				

1) Die in diesem Werke erwähnten Elemente sind durch gesperrten Druck ausgezeichnet.

Spezifische Gewichte von Salzsäure bei 15° C (nach Lunge).

Grade Beaumé	Dichte	100 g der Säure enthalten HCl g	Grade Beaumé	Dichte	100 g der Säure enthalten HCl g
1.4	1.01	2.14	14.2	1.11	21.92
2.7	1.02	4.13	15.4	1.12	23.82
4.1	1.03	6.15	16.5	1.13	25.75
5.4	1.04	8.16	17.7	1.14	27.66
6.7	1.05	10.17	18.8	1.15	29.57
8.0	1.06	12.19	19.8	1.16	31.52
9.4	1.07	14.17	20.9	1.17	33.46
10.6	1.08	16.15	22.0	1.18	35.39
11.9	1.09	18.11	23.0	1.19	37.23
13.0	1.10	20.01	24.0	1.20	39.11

Spezifische Gewichte von Salpetersäure bei 15° C.

Grade Beaumé	Dichte	1000 g der Säure enthalten HNO_3 g	Grade Beaumé	Dichte	100 g der Säure enthalten HNO_3 g
1.4	1.01	1.90	18.8	1.15	24.84
2.7	1.02	3.70	19.8	1.16	26.36
4.1	1.03	5.50	20.9	1.17	27.88
5.4	1.04	7.26	22.0	1.18*	29.38
6.7	1.05	8.99	23.0	1.19	30.88
8.0	1.06	10.68	24.0	1.20	32.36
9.4	1.07	12.33	25.0	1.21	33.82
10.6	1.08	13.95	26.0	1.22	35.28
11.9	1.09	15.53	26.9	1.23	36.78
13.0	1.10	17.11	27.9	1.24	38.29
14.2	1.11	18.67	28.8	1.25	39.82
15.4	1.12	20.23	29.7	1.26	41.34
16.5	1.13	21.77	30.6	1.27	42.87
17.7	1.14	23.31	31.5	1.28	44.41

Grade Beaumé	Dichte	100 *g* der Säure enthalten HNO_3 *g*	Grade Beaumé	Dichte	100 *g* der Säure enthalten HNO_3 *g*
32,4	1,29	45,95	42,0	1,41	67,50
33,3	1,30	47,49	42,7	1,42	69,80
34,2	1,31	49,07	43,4	1,43	72,17
35,0	1,32	50,71	44,1	1,44	74,68
35,8	1,33	52,37	44,8	1,45	77,28
36,6	1,34	54,07	45,4	1,46	79,98
37,4	1,35	55,79	46,1	1,47	82,90
38,2	1,36	57,57	46,8	1,48	86,05
39,0	1,37	59,39	47,4	1,49	89,60
39,8	1,38	61,27	48,1	1,50	94,09
40,5	1,39	63,23	48,7	1,51	98,10
41,2	1,40	65,30	49,4	1,52	99,67

Spezifische Gewichte von Schwefelsäure bei 15° C.

Grade Beaumé	Dichte	100 *g* der Säure enthalten H_2SO_4 *g*	Grade Beaumé	Dichte	100 *g* der Säure enthalten H_2SO_4 *g*
1,4	1,01	1,57	17,7	1,14	19,61
2,7	1,02	3,03	18,8	1,15	20,91
4.1	1,03	4,49	19,8	1,16	22,19
5,4	1,04	5,96	20,9	1,17	23,47
6,7	1,05	7,37	22,0	1,18	24,76
8,0	1,06	8,77	23,0	1,19	26,06
9,4	1,07	10,19	24,0	1,20	27,32
10,6	1,08	11,60	25,0	1,21	28,58
11,9	1,09	12,99	26,0	1,22	29,84
13	1,10	14,35	26,9	1,23	31,11
14,2	1,11	15,71	27,9	1,24	32,28
15,4	1,12	17,01	28,8	1,25	33,43
16,5	1,13	18,31	29,7	1,26	34,57

Grade Beaumé	Dichte	100 g der Säure enthalten H_2SO_4 g	Grade Beaumé	Dichte	100 g der Säure enthalten H_2SO_4 g
30,6	1,27	35,71	53,0	1,58	66,71
31,5	1,28	36,87	53,6	1,59	67,59
32,4	1,29	38,03	54,1	1,60	68,51
33,3	1,30	39,19	54,7	1,61	69,43
34,2	1,31	40,35	55,2	1,62	70,32
35,0	1,32	41,50	55,8	1,63	71.16
35.8	1,33	42,66	56,3	1,64	71,99
36.6	1,34	43.74	56,9	1,65	72,82
37,4	1.35	44,82	57,4	1,66	73,94
38,2	1,36	45,88	57,9	1,67	74,51
39,0	1,37	46,94	58,4	1,68	75,42
39,8	1,38	48,00	58.9	1,69	76.30
40,5	1,39	49,06	59,5	1,70	77,17
41,2	1,40	50,11	60,0	1,71	78,04
42,0	1,41	51,15	60,4	1,72	78,92
42,7	1,42	52,15	60,9	1,73	79,80
43.4	1.43	53,15	61,4	1,74	80,68
44.1	1,44	54.07	61.8	1,75	81.56
44,8	1,45	55,03	62,3	1,76	82,44
45.4	1,46	55,97	62,8	1,77	83,32
46,1	1.47	56,90	63,2	1,78	84.50
46.8	1,48	57,83	63,7	1,79	85,70
47,4	1,49	58,74	64,2	1,80	86,90
48.1	1,50	59,70	64,6	1,81	88,30
48,7	1,51	60,65	15.0	1,82	90.05
49.4	1,52	61,59	65,4	1,83	92.10
50.0	1,53	62,53	65,9	1,84	95,60
50.6	1.54	63.43	65.9	1.84	97,00
51.2	1.55	64.26	65,9	1,84	99,20
51,8	1.56	65,08	65,8	1,838	99,95
52,4	1,57	65,90			

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Gehalt höchst konzentrierter Schwefelsäure nicht aus dem spezifischen Gewicht bestimmt werden kann.

Spezifisches Gewicht von wässrigem Ammoniak bei 15° C.

Spezifisches Gewicht	100 *g* Ammoniak enthalten NH_3 *g*	Spezifisches Gewicht	100 *g* Ammoniak enthalten NH_3 *g*	Spezifisches Gewicht	100 *g* Ammoniak enthalten NH_3 *g*
0,99	2,31	0,93	18,64	0,900	28,33
0,98	4,80	0,925	20,20	0,895	30,04
0,97	7,31	0,920	21,75	0,890	31,75
0,96	9,91	0,915	23,36	0,885	33,67
0,95	12,74	0,910	25,00	0,882	34,95
0,94	15,63	0,905	26,67		

Spezifisches Gewicht von Natriumthiosulfatlösungen (Fixiernatron) bei 19° C. (Schiff).

Spezifisches Gewicht	100 *g* Lösung enthält $Na_2S_2O_3$ + 5aq *g*	Spezifisches Gewicht	100 *g* Lösung enthält $Na_2S_2O_3$ + 5aq *g*	Spezifisches Gewicht	100 *g* Lösung enthält $Na_2S_2O_3$ + 5aq *g*
1,010	2	1,110	20	1,217	38
1,021	4	1,120	22	1,230	40
1,032	6	1,132	24	1,243	42
1,042	8	1,144	26	1,256	44
1,053	10	1,156	28	1,270	46
1,064	12	1,168	30	1,282	48
1,075	14	1,180	32	1,295	50
1,086	16	1,192	34		
1,097	18	1,205	36		

Spezifisches Gewicht von wässrigem Alkohol bei 16° C.

Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*	Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*	Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*
0,996	2	0,991	6	0,986	10
0,993	4	0,988	8	0,983	12

Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*	Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*	Spezifisches Gewicht	100 *ccm* enthalten Alkohol *ccm*
0,981	14	0,944	44	0,879	74
0,979	16	0,941	46	0,874	76
0,977	18	0,937	48	0,868	78
0,975	20	0,933	50	0,863	80
0,973	22	0,929	52	0,857	82
0,971	24	0,925	54	0,852	84
0,969	26	0,921	56	0,846	86
0,967	28	0,917	58	0,840	88
0,965	30	0,913	60	0,833	90
0,962	32	0,908	62	0,826	92
0,960	34	0,904	64	0,819	94
0,957	36	0,899	66	0,812	96
0,954	38	0,894	68	0,803	98
0,951	40	0,889	70	0,799	99
0,948	42	0,884	72	0,794	100

Äquivalentgewichte der wichtigsten Chlorierungs-, Bromierungs- und Jodierungssalze.

Zur Umsetzung von 170 *g* Silbernitrat in Chlor-, Brom- oder Jodsilber sind erforderlich:

58,5 *g* Chlornatrium ($NaCl$),
74,6 „ Chlorkalium (KCl),
53,5 „ Chlorammonium (NH_4Cl),
55,5 „ Chlorcalcium ($CaCl_2$),
133,2 „ Chlorstrontium ($SrCl_2 + 6H_2O$),
42,5 „ Chlorlithium ($LiCl$),
68 „ Chlorzink ($ZnCl_2$),
119 „ Bromkalium (KBr),
139 „ Bromnatrium ($NaBr + 2H_2O$),
98 „ Bromammonium (NH_4Br),
112,5 „ Bromzink ($ZnBr_2$),
172 „ Bromcadmium ($CdBr_2 + 4H_2O$),
126,33 „ Ammoniumcadmiumbromid ($2NH_4Br \cdot 2CdBr_2 + H_2O$),

166 *g* Jodkalium (KJ),
186 „ Jodnatrium ($NaJ + 2H_2O$),
188 „ Jodlithium ($LiJ + 3H_2O$),
145 „ Jodammonium (NH_4J),
159,5 „ Jodzink (ZnJ_2),
182,5 „ Jodcadmium (CdJ_2).

(Fortsetzung des Textes von Seite 356.)

An Packpapier wird man nicht so hohe Anforderungen stellen, wie an Rohpapier, mindestens aber sollen dieselben frei von schwefligund unterschwefligsauren Salzen (s. o.), sowie von Tannin und anderen auf Silbersalze reduzierend wirkenden Substanzen sein.

Um Papier in dieser Beziehung auf seine Verwendbarkeit zu prüfen, schneidet man aus dem Papier eine beliebige Figur, z. B. ein Kreuz, aus und bringt dasselbe im Kopierrahmen im Dunkeln mit der Schicht einer hochempfindlichen Trockenplatte in Kontakt. Nach frühestens 8—14 Tagen (besser erst später) entwickelt man die Platte, ohne sie zu exponieren, mit einem beliebigen Entwickler, bis sie zu verschleiern anfängt. War das Papier unrein, so erhält man einen vollständigen Abdruck des aufgelegten Papiers.

Am besten nimmt man zu dieser Probe orthochromatische Platten, weil dieselben am empfindlichsten gegen die Ausdünstungen des Papiers sind. Worauf die schädliche Einwirkung mancher Papiere beruht, kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Jedenfalls sind es Gase (schweflige Säure??), welche die Zersetzung verursachen; wenigstens hat E. Vogel die Beobachtung gemacht, dass unreines Papier sogar durch poröses, reines Papier hindurch wirkt.

Alphabetisches Sachregister.

Erläuterungen zu den Tafeln.

Zu Tafel I.

Fig. 1. Sonnenspektrum auf:

a) Bromsilbergelatineplatte, mit Pinachrom sensibilisiert;
b) Chlorsilbergelatineplatte, mit Pinachrom sensibilisiert;
c) Bromsilbergelatineplatte, nicht sensibilisiert;
d) Chlorsilbergelatineplatte, nicht sensibilisiert.

Bezüglich der Wirkung des Sonnenspektrums auf Chlorsilber vgl. S. 111. *b* zeigt, dass Chlorsilber nicht annähernd so gut als Bromsilber durch Pinachrom sensibilisiert wird.

Fig. 2. Die Aufnahmen *b* bis *i* wurden mittelst eines Gitterspektrographen von Spindler & Hoyer auf Badeplatten hergestellt. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe; zur Orientierung wurden durch eine Bunsenflamme, die mit NaCl und LiCl gefärbt war, die Na *(D)*-Linie und die Li-α-Linie (zwischen *B* und *C*) im Spektrum erzeugt.

Die Li-α-Linie entspricht einer Wellenlänge von 671 λ.

Zu Tafel II.

Fig. 1. Zeigt Aufnahmen einer von Eder entworfenen Farbentafel. *a* ist eine Aufnahme auf gewöhnlicher Bromsilbergelatineplatte. Ultramarin und Methylviolett erscheinen hell, Chromgelb und Zinnober dunkel. *b* ist eine Aufnahme auf Pinachrombadeplatte bei gleicher Expositionszeit. Chromgelb ist fast so hell gekommen wie Ultramarin, auch Zinnober ist wesentlich heller als bei *a*. *c* ist eine Aufnahme auf Pinachrombadeplatte unter Einschaltung einer Gelbscheibe. Belichtung dreimal so lange als bei *a* und *b*. Das Ultramarin und Methylviolett erscheint dunkel, Gelb sehr hell, Zinnober mässig hell. Das Grün der Ederschen Farbentafel ist sehr blaustichig, wirkt daher auch auf eine nicht sensibilisierte Platte ziemlich stark.

Fig. 2 zeigt Aufnahmen einer aus intensiv gefärbten Wollstreifen zusammengesetzten Farbentafel. Die Aufnahmen wurden bei gleichen Belichtungszeiten ohne Filter hergestellt. *a* auf Pinacyanol-Badeplatte, *b* auf Pinachrombadeplatte, *c* auf gewöhnlicher Platte. Die geringe Empfindlichkeit des Pinacyanols für Grün kommt bei *a* deutlich zum Ausdruck.

Zu Tafel III.

Der grosse Erfolg der graphischen Künste in den letzten Jahren ist vor allem den Fortschritten in der Konstruktion der Linienraster zu danken. Die Firma J. C. Haas in Frankfurt a. M., bekanntlich eine der ausgezeichnetsten Rasterfabriken, stellte uns vier nach demselben Gegenstand ausgeführte Autotypien freundlichst zur Verfügung. Die Bilder, die eine allmähliche

Steigerung in der Feinheit und Zahl der Linien zeigen, bieten einen guten Überblick der mit den verschiedenen Liniaturen erzielten Resultate. Im allgemeinen erzeugt ein grober Raster mehr Kontraste, ein feiner dagegen mehr Details in der Reproduktion. Die gröbsten Raster (von 20 Linien per Zentimeter) finden Verwendung bei Plakat- und Rotationszeitungsdruck, die mittleren (etwa 50 Linien per Zentimeter) bei gewöhnlichem Buchdruck, die feinsten (mit 80—100 Linien per Zentimeter) für mikroskopische Reproduktionen, Heliogravüren und feinsten Buchdruck.

Zu Tafel IV.

Diese Tafel verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Spitzertypie-Gesellschaft in München. Die Original-Spektrogramme wurden in der k. k. Graphischen Versuchs- und Lehranstalt in Wien hergestellt und bilden mit ihren feinen Linien ein sehr geeignetes Objekt zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Spitzertypie-Verfahrens.

Zu Tafel V.

Die Tafel zeigt einen Lichtdruck aus der k. k. Hofkunstanstalt von J. Loewy in Wien und gibt ein vortreffliches Bild von dem grossen Reiz dieses Verfahrens, wenn es in so vollendeter Weise ausgeführt wird.

Zu Tafel VI.

Bei der Herstellung der Dreifarbendrucke müssen die Linien des Rasters in einem ganz bestimmten Winkel geneigt sein, der für die verschiedenen Klischees verschieden ist. Aus diesem Grunde wird bei der Aufnahme der Teilnegative der Raster jedesmal um einen bestimmten Winkel gedreht. Die Firma J. C. Haas in Frankfurt a. M. stellt besondere kreisrunde und quadratische Raster her, welche die praktische Ausführung der Dreifarbenautotypie sehr erleichtern. Unser Bild ist ein mittelst der Haasschen Spezialraster von der Firma Alphons Bruettmann in München hergestellter Vierfarbendruck. Da die Verwendung nur dreier Farben in der Praxis gewissen Schwierigkeiten begegnet, pflegt man vielfach noch eine vierte neutrale Farbe hinzuzufügen. Diese Farbe hat den Zweck, die zu lebhaften Töne abzuschwächen und ein feineres ausdrucksvolleres Kolorit hervorzurufen.

Zu Tafel VII.

Eine Photogravüre oder Heliogravüre aus der Kunstanstalt der Firma Georg Büxenstein & Comp. in Berlin, die die Schönheit dieses Verfahrens in vollem Umfange zu zeigen geeignet ist.

Zu Tafel VIII.

Diese Tafel wurde freundlichst von der Neuen Photographischen Gesellschaft, Berlin-Steglitz, zur Verfügung gestellt. Der Schmetterling auf der linken Seite des Bildes würde im Dreifarbendruck orange (viel gelb + weniger rot) erscheinen, der rechte Schmetterling blau, die Rosen hell rosa.

Druck von Gebr. Unger in Berlin, Bernburger Str. 30.

Tafel I.

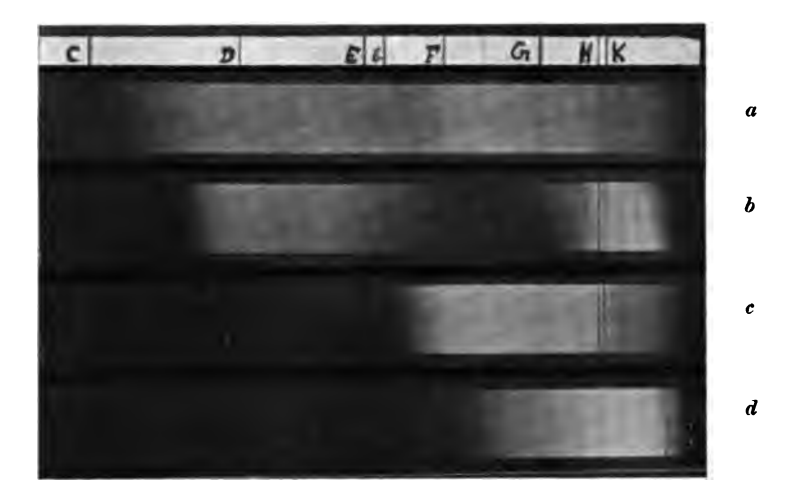


Fig. 1. Sonnenspektrum auf sensibilisiertem und nicht sensibilisiertem Ag Cl und Ag Br.

a gew. Platte

b Erythrosin

c Isochinolinrot

d Aethylrot

e Orthochrom

f Pinachrom

g Aethylcyanin

h Pinacyanol

i Dicyanin

a B C D E b F G H K

Fig. 2. Spektrum einer Nernstlampe auf verschieden sensibilisierten Platten.

[illegible]

Zu Tafel [illegible]

[illegible]

Zu Tafel [illegible]

[illegible]

Zu Tafel [illegible]

[illegible]

Zu Tafel VI.

[illegible]

Zu Tafel VII.

[illegible]

Tafel II.



Fig. 1*a*.



Fig. 1*b*.



Fig. 1*c*.

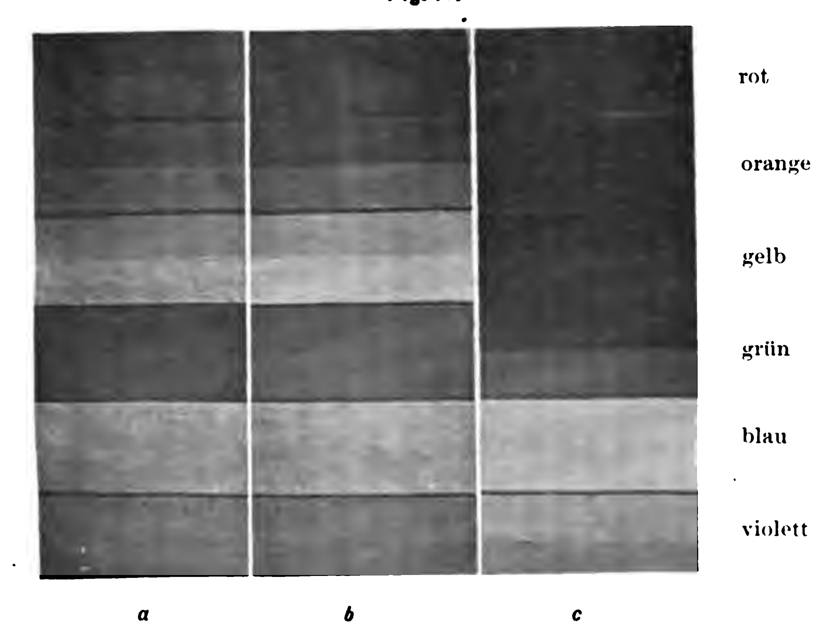
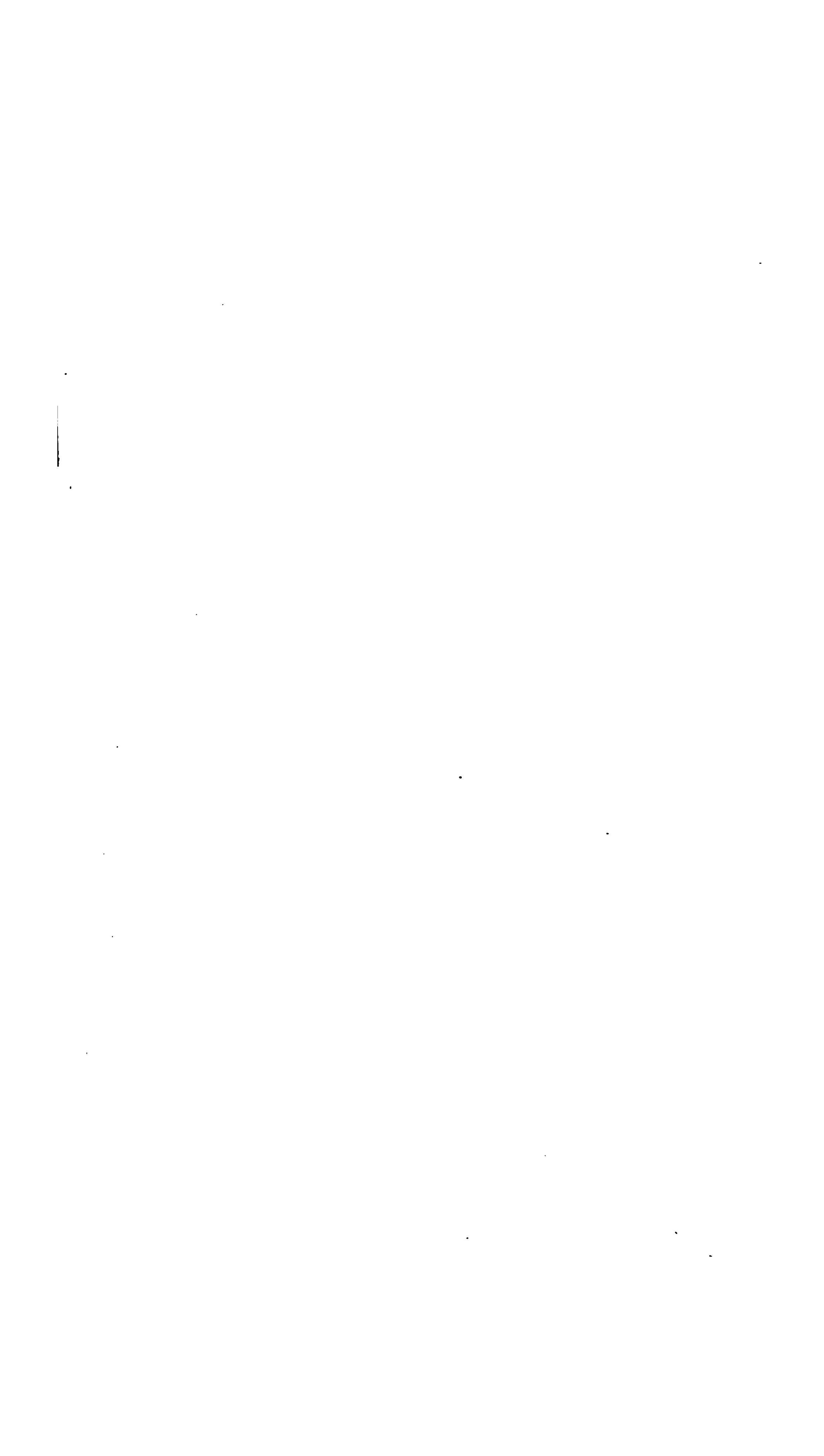


Fig. 2.

Aufnahmen von Farbentafeln auf gewöhnlichen und orthochromatischen Platten.

Tafel II zu H. W. Vogel. Photochemie. 5. Aufl.





20 Linien pro Zentimeter



40 Linien pro Zentimeter

Vergleichende Tafel v

aus der Rasterfabrik

III.



60 Linien pro Zentimeter

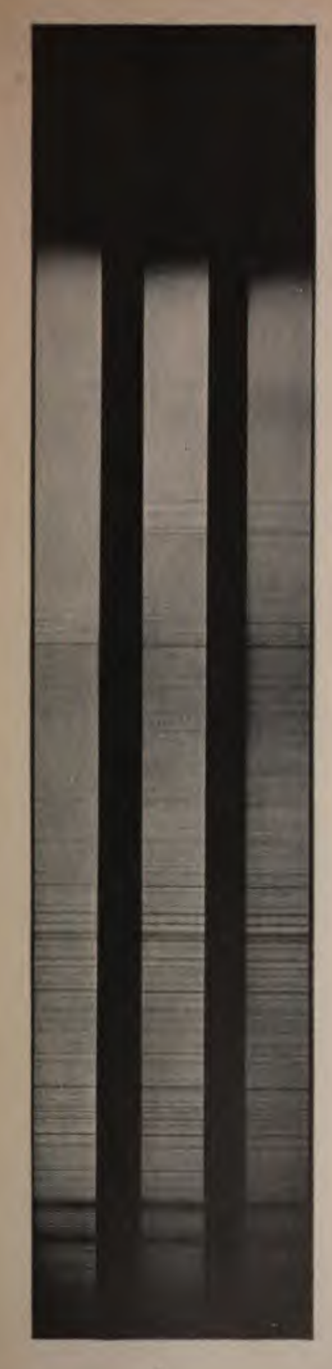


80 Linien pro Zentimeter

schiedenen Raster-Graden

Haas in Frankfurt a. M.





I.



II.

Sonnenspektrum aufgenommen auf sensibilisirten Trockenplatten.

I. Orthochrom T. II. Aethylcyanin T (Lepidin-p-toluchinolinaethylcyanin).

Druck und Klischees der [illegible] G. m. b. H. München.



Lichtdruck von J. Loewy in Wien.

Tafel V zu Vogel, Photochemie. 5. Aufl.





Tafel VII. GRAVÜRE.



Nr. 1 Aufnahme unter Blaufilter (gelbes Teilbild).



Nr. 2 Aufnahme unter Grünfilter (rotes Teilbild).



Nr. 3 Aufnahme unter Rotfilter (blaues Teilbild).

Einfarbige Wiedergabe der Teilbilder für Dreifarbenphotographie.

 CONTACT-COPIE AUF BROMARYT

„Rembrandt"

patentiertes Spezialpapier

welches von dünnen flauen bis fast gänzlich un-



brauchbaren Negativen gute bis brillante Abdrücke gibt.

Rembrandtpostkarten für flaue Negative

„Vindobona"

Trockenplatten ▭ Celloidinpapier ▭ Mattpapier ▭ Aristopapier ▭ Bromsilberpapier ▭ Negativpapier ▭ ▭ ▭ Postkarten in Celloidin, Brom, Aristo ▭ ▭ sind anerkannte prima Qualitäten.

Zu beziehen durch alle Handlungen photogr. Artikel oder direkt ab Fabrik

Ferdinand Hrdličzka,

Wien VII/3, Zieglergasse 96.

Steinheil-Objektive

Orthostigmate 1:6,8 bis 1:12

D. R. Pat. Nr. 88 505



Orthostigmat Ser. B.



Apochromat. Orthostigmate Ser. F.

Sechslinsige symmetrische lichtstarke Anastigmate

Fünf Serien, Bildwinkel 80—110°.

Ser. B 1:6,8 = Universal-Objektiv
„ D 1:8 = Handcamera-Objektiv
„ D 1:10 = Reproduktions-Objektiv
„ E 1:12 = Weitwinkel-Objektiv
„ F 1:9 = Apochromat. Objektive für Dreifarben-Druck.

Orthostigmat-Sätze.

Kombinierte Orthostigmate.

Unofocale 1:4,5 und 1:6

D. R. Pat. Nr. 133 957

lichtstärkste Anastigmate aus vier getrennt stehenden Linsen, zwei Serien

Tele-Objektive für Stativ- und Handcameras.

Einstell-Lupen, Prismen, Umkehrspiegel u. Kuvetten für Reproduktionszwecke.

C. A. Steinheil Söhne

optisch-astronom. Werkstätte

Gegründet 1855. **München.** Gegründet 1855.

Bd. 15: **Loescher, Fritz, Vergrössern und Kopieren auf Bromsilber-Papier. 2. neu bearbeitete Auflage.** Mit einem Bromsilberdruck und mehreren Abbildungen. 1905. Geh. Mk. 2.50. Geb. Mk. 3,—.

Bd. 16: **Holm, Dr. E., Photographie bei künstlichem Licht (Magnesiumlicht).** Mit zahlreichen Textfiguren u. 4 Tafeln. 1903. Geh. Mk. 2.50. Geb. Mk. 3,—.

Bd. 17: **Lüppo-Cramer, Dr., Die photographische Trockenplatte,** ihre Eigenschaften und Behandlung in der photographischen Praxis. Mit 6 Tafeln. 1903. Geh. Mk. 2,50. Geb. Mk. 3,—

Bd. 18: **Kaiserling, Dr. Carl, Lehrbuch der Mikrophotographie,** nebst Bemerkungen über Vergrösserung und Projektion. Mit 54 Abbildungen. 1903. Geh. Mk. 4,—. Geb. Mk. 4,50.

Bd. 19: **König, Dr. E., Die Farbenphotographie.** Eine gemeinverständliche Darstellung der verschiedenen Verfahren nebst Anleitung zu ihrer Ausführung. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Farbentafel, einer Tondrucktafel und 2 Textfiguren. 1906. Geh. Mk. 2,50. Geb. Mk. 3,—.

Bd. 20: **Hanneke, P., Die Herstellung von Diapositiven** zu Projektionszwecken (Laternbildern), Fenstertransparenten und Stereoskopen. Mit 23 Abbildungen. 1904. Geh. Mk. 2,50. Geb. Mk. 3,—.

Bd. 21: **Scheffer, Dr. W., Anleitung zur Stereoskopie.** Mit einem Anhang: Stereoskopische Formeln u. a. Mit 37 Abbildungen. 1904. Geh. Mk. 2.50, Geb. Mk. 3,—.

Bd. 22: **Hanneke, P., Die Herstellung von photographischen Postkartenbildern** nebst Anleitung zur Präparation lichtempfindlicher Postkarten nach einfacheren Verfahren. Mit 11 Abbildungen im Text. 1905. Geh. Mk. 1,50. Geb. Mk. 2,—.

Die Sammlung wird fortgesetzt.

Photographierenden Naturforschern, Ärzten u. Technikern

sei angelegentlich empfohlen das

Praktikum der wissenschaftlichen Photographie

von **Dr. C. Kaiserling,**

Privatdozent an der Kgl. Universität zu Berlin.

26 Bogen in Gross-Oktav mit etwa 200 Abbildungen im Text und 4 Tafeln.

Preis geheftet Mk. 8,—, gebunden Mk. 9,—.

Der Inhalt besteht aus folgenden Kapiteln:

1. Das Licht und seine Wirkungen. — 2. Der Aufnahme-Apparat. — 3. Die Aufnahme. — 4. Das Negativverfahren. — 5. Das Positivverfahren. — 6. Die Vergrösserung und die Mikrophotographie. — 7. Die Stereoskopie. — 8. Die Verwendung der X-Strahlen. — 9. Die Photographie in natürlichen Farben und die Reproduktionsverfahren. — Register.

Das Buch hat sich bereits vortrefflich bewährt und sei **allen,** welche die Photographie zu **wissenschaftlichen Zwecken** anwenden, warm empfohlen.

Aber auch **jedem anderen Fachmanne** und **Amateur** wird das Buch ein vortrefflicher Führer sein, da es auch das allgemeine photographische Gebiet mit gleicher Sorgfalt und Klarheit behandelt.

Photographische Chemie und Chemikalienkunde

von **Adolf Hertzka.**

Vier Teile in einem Bande, enthaltend:

Allgemeine Chemie — Photochemie — Chemikalienkunde — Analyse.

Etwa 600 Seiten in Gross-Oktav mit 63 Figuren.

Preis broschiert Mk. 12,—, gebunden Mk. 14,—.

Ein vortreffliches Hand- und Nachschlagebuch!









